



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 13/42, 13/28, 271/20, 233/62, 271/28, 271/24, 69/753, 69/007, 43/162, C07D 251/34, 251/70, C08G 61/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16008</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04359</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1995 (06.11.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 3466/94 17. November 1994 (17.11.94) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA-GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜHLEBACH, Andreas [CH/CH]; Les Grands Esserts 7, CH-1782 Belfaux (CH). HAFNER, Andreas [CH/CH]; Bendenweg 3, CH-3177 Lau-pen (CH). VAN DER SCHAAF, Paul, Adriaan [NL/CH]; Impasse du Castel 9, CH-1700 Fribourg (CH).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i></p>	
<p>(54) Title: MONOMERS AND COMPOSITION WHICH CAN BE CROSSLINKED AND CROSSLINKED POLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERNETZBARE MONOMERE UND ZUSAMMENSETZUNG SOWIE VERNETZTE POLYMERE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns compounds of formula (I) $(A)_n-B$ in which A is an extended cycloolefin group, B stands for a direct bond or an n-valent bridging group, and n is an integer from 2 to 8, with the exception of 1,2-bisnorbomenyl ethane and norbornene carboxylic acid norbornene methylester. The compounds of formula (I) can be polymerized with single-component catalysts (ring-opening metathesis polymerization).</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verbindungen der Formel (I) $(A)_n-B$, worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, mit Ausnahme von 1,2-Bisnorbomenyl-ethan und Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester. Die Verbindungen der Formel (I) können mit Einkomponenten-Katalysatoren polymerisiert werden (ringöffnende Metathesepolymerisation).</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Vernetzbare Monomere und Zusammensetzung sowie vernetzte Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen mit mindestens zwei direkt oder über eine Brückengruppe verbundenen gespannten Cycloolefinen; Zusammensetzungen mit diesen Verbindungen und einem Einkomponenten-Katalysator für die thermisch induzierte und/oder strahlungsinduzierte Metathesepolymerisation; ein Polymerisationsverfahren, vernetzte Polymere aus den genannten Verbindungen und gegebenenfalls weiteren für die Metathesepolymerisation geeigneten Olefinen und/oder Cycloolefinen; mit diesen vernetzten Polymeren beschichtete Trägermaterialien; und Polymerisationsverfahren.

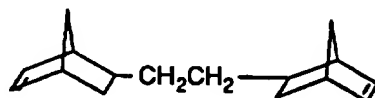
In der WO 93/13171 werden luft- und wasserstabile Einkomponenten- und Zweikomponenten-Katalysatoren auf der Basis von Carbonylgruppen enthaltenden Molybdän- und Wolframverbindungen sowie Ruthenium- und Osmiumverbindungen mit mindestens einem Polyenliganden für die thermische Metathesepolymerisation und eine photoaktivierte Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen, besonders Norbornen und Norbornenderivaten, beschrieben. Andere polycyclische - vor allen Dingen nicht-kondensierte polycyclische Cycloolefine werden nicht erwähnt. Die verwendeten Einkomponenten-Katalysatoren der Rutheniumverbindungen, nämlich $[(C_6H_5)_3Ru(CH_3CN)_2Cl]^+PF_6^-$ und $[Ru(Cumen)Cl_2]_2$ können zwar durch UV-Bestrahlung aktiviert werden; die Lagerstabilität der Zusammensetzungen mit Norbornen sind jedoch völlig unzureichend. Diese Katalysatoren vermögen die bekannten Zweikomponenten-Katalysatoren nur unzureichend zu ersetzen.

Demonceau et al. [Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J., J. Mol. Catal. 76:123-132 (1992)] beschreiben $(C_6H_5)_3]_3PRuCl_2$, $(p-Cumen)RuCl_2P(C_6H_{11})_3$ und $(C_6H_5)_3]_3PRuHCl$ als thermische Katalysatoren für die ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen, einem kondensierten Polycycloolefin. Diese Katalysatoren haben sich auf Grund der zu geringen Aktivität bei der industriellen Herstellung nicht durchsetzen können. Es wird daher vorgeschlagen, die Aktivität durch den Zusatz von Diazestern zu steigern. Es wird auch erwähnt, dass lediglich $(p-Cumen)RuCl_2P(C_6H_{11})_3$ Norbornen in relativ kurzer Zeit bei 60°C zu polymerisieren vermag. Als weiteres Monomer wird noch Cycloocten erwähnt. Andere Cycloolefine für die Metathesepolymerisation werden nicht erwähnt.

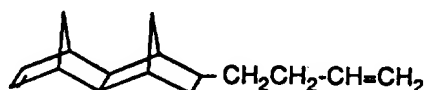
Petasis und Fu [Petasis, N. A., Fu, D., J. Am. Chem. Soc. 115:7208-7214 (1993)] beschreiben die thermische ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen unter

Verwendung von Biscyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)methyl-titan(IV) als thermisch aktiven Katalysator. Andere Cycloolefine für die Metathesepolymerisation werden nicht erwähnt.

In EP 287,762 werden vernetzte Copolymere aus einem Gemisch von 1,2-Bisnorbornenyl-ethan der Formel



und einer Verbindung der Formel



beschrieben, die unter Verwendung von Katalysatorsystemen für die thermische Metathesepolymerisation aus einem Katalysator und einem Aktivator hergestellt werden. Nachteilig bei diesen Systemen ist die Notwendigkeit, Katalysator und Aktivator zu trennen, so dass keine lagerstabilen polymerisierbaren Zusammensetzungen bereit gestellt werden können. Katalysator und Aktivator können erst direkt vor der Polymerisation vereint werden, wobei hochreaktive und unter Wärmebildung schnell gelierende Zusammensetzungen entstehen. Die Herstellung von Formkörpern ist daher auf bestimmte Verfahren wie zum Beispiel den RIM-Prozess beschränkt. Die erhaltenen vernetzten Polymerisate weisen hohe Erweichungstemperaturen auf. Beschichtete Materialien sind nicht erwähnt.

Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen aus Verbindungen mit mindestens zwei direkt oder über eine Brückengruppe verbundenen gespannten Cycloolefinen und einem Einkomponenten-Katalysator lagerstabil sind und eine hervorragende Verarbeitbarkeit aufweisen, je nach Katalysatorwahl sogar in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Diese Zusammensetzungen können ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen mittels unterschiedlichster Formgebungsverfahren zu vernetzten Metathese-Polymerisaten verarbeitet werden. Die Polymerisate weisen hohe Vernetzungsdichten und hervorragende mechanische und elektrische Eigenschaften sowie Oberflächeneigenschaften auf, zum Beispiel niedrige ϵ -Werte und $\tan \delta$ -Werte, und sehr niedrige Wasseraufnahme. Die verwendeten Monomere sind hervorragende Filmbildner und die Polymerfilme weisen her-

vorragende Eigenschaften auf. Es wurde ferner gefunden, dass man mit den Zusammensetzungen Beschichtungen in Form vernetzter Polymere erhält, die ausserordentlich hohe Haftfestigkeiten selbst auf glatten Metalloberflächen aufweisen. Die Lagerstabilität ermöglicht die Verwendung als Beschichtungen, Lacke, Photoresists, Klebstoffe und die Herstellung von Formkörpern aller Art. Ferner ist die Herstellung gummiartiger oder thermoplastischer Polymere möglich, die weiter vernetzbar sind.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



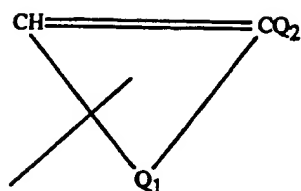
(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, mit Ausnahme von 1,2-Bisnorbornenyl-ethan und Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester.

Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Cyclopentylen, o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität der Einkomponenten-Katalysatoren nicht beeinträchtigen.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Reste A in Formel I Cycloolefinresten der Formel II



(II),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, $=O$, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si(O)_u$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{16} -Heteroaryl, C_4 - C_{16} -Heteroaralkyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit $-CO-O-CO$ - oder $-CO-NR_5-CO$ - substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si(O)_u$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{16} -Heteroaryl, C_4 - C_{16} -Heteroaralkyl oder R_{13} - X_1 - substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für $-O$ -, $-S$ -, $-CO$ -, $-SO$ -, $-SO_2$ -, $-O-C(O)$ -, $-C(O)-O$ -, $-C(O)-NR_5$ -, $-NR_{10}-C(O)$ -, $-SO_2-O$ - oder $-O-SO_2$ - stehen;

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl substituiert sind;

R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen; und

- 5 -

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Halogen, -CN oder R_{11} - X_2 darstellt;

R_{11} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

Die Stellung der Doppelbindung im Ring der Formel II zur freien Bindung hängt im wesentlichen von der Ringgröße und Herstellungsmethode der Verbindungen der Formel I ab.

Ist in den Verbindungen der Formel II ein asymmetrisches Zentrum vorhanden, so hat dies zur Folge, daß die Verbindungen in optisch isomeren Formen auftreten können. Einige Verbindungen der Formel II können in tautomeren Formen (z.B. Keto-Enol-Tautomerie) vorkommen. Liegt eine aliphatische C=C-Doppelbindung vor, so kann auch geometrische Isomerie (E-Form oder Z-Form) auftreten. Ferner sind auch Exo-Endo-Konfigurationen möglich. Die Formel II umfaßt somit alle möglichen Stereoisomere, die in Form von Enantiomeren, Tautomeren, Diastereomeren, E/Z-Isomeren oder deren Gemische vorliegen.

In den Definitionen der Substituenten können die Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Dasselbe gilt auch für den bzw. jeden Alkylteil von Alkoxy-, Alkylthio-, Alkoxycarbonyl- und von weiteren Alkyl-enthaltenden Gruppen. Diese Alkylgruppen enthalten bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Diese Alkenyl- und Alkynylgruppen enthalten bevorzugt 2 bis 12, bevorzugter 2 bis 8 und besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome.

Alkyl umfaßt beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl,

sek-Butyl, tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Hydroxyalkyl umfaßt beispielsweise Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, 1-Hydroxyisopropyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-butyl, 1-Hydroxy-iso-butyl, 1-Hydroxy-sek-butyl, 1-Hydroxy-tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Halogenalkyl umfaßt beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl sowie halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte Alkane, wie zum Beispiel der Isopropyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek-Butyl-, tert-Butyl-, und der verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Alkenyl umfaßt zum Beispiel Propenyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Octadec-2-enyl und n-Octadec-4-enyl.

Beim Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um C₅-C₈-Cycloalkyl, besonders um C₅- oder C₆-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopropyl, Dimethylcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Cyanoalkyl umfaßt beispielsweise Cyanomethyl (Methylnitril), Cyanoethyl (Ethylnitril), 1-Cyanoisopropyl, 1-Cyano-n-propyl, 2-Cyano-n-butyl, 1-Cyano-iso-butyl, 1-Cyano-sek-butyl, 1-Cyano-tert-butyl sowie die verschiedenen isomeren Cyanopentyl- und -hexylreste.

Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl, Phenbutyl oder α,α -Dimethylbenzyl handeln.

Aryl enthält bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Es kann sich beispielsweise um Phenyl,

Pentalin, Inden, Naphthalin, Azulin oder Anthracen handeln.

Heteroaryl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Indol, Purin oder Chinolin handeln.

Heterocycloalkyl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Oxiran, Azirin, 1,2-Oxathiolan, Pyrazolin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Tetrahydrofuran oder Tetrahydrothiophen handeln.

Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, i-Propyloxy, n-Butyloxy, i-Butyloxy, sek.-Butyloxy oder t-Butyloxy.

Unter Alkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, insbesondere Lithium, Natrium und Kalium zu verstehen.

Unter Erdalkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, insbesondere Magnesium und Calcium zu verstehen.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen, Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen.

In den Resten der Formel II bedeutet Q_2 bevorzugt Wasserstoff.

Ferner sind Verbindungen mit Resten der Formel II bevorzugt, worin der alicyclische Ring, den Q_1 zusammen mit der $-CH=CQ_2-$ Gruppe bildet, 3 bis 16, bevorzugter 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches kondensiertes Ringsystem handeln kann.

Mit besonderem Vorteil läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit denjenigen Verbindungen mit Resten der Formel II durchführen, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, das zusammen mit der $-CH=CQ_2-$ Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium,

Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q₁ mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert sind;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen; und

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten;

R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,

wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiert sind;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, -CN oder R₁₁-X₂- bedeutet;

R₁₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Hetero-

aralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Aus dieser Gruppe sind diejenigen Verbindungen mit einem Rest der Formel II bevorzugt, worin

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;

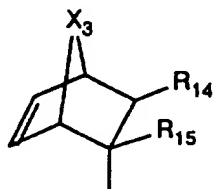
X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; und

Q₂ Wasserstoff bedeutet.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, Cyclooctadienyl oder Norbornenyl oder Norbornenylderivate wie zum Beispiel 7-Oxa-2,2,2-cyclohepten sowie die entsprechenden Benzoderivate. Substituenten sind bevorzugt C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy.

Insbesondere geeignet sind als Reste der Formel II Norbornenyl und Norbornenylderivate. Von diesen Norbornenylderivaten sind diejenigen besonders bevorzugt, die entweder der Formel III



(III),

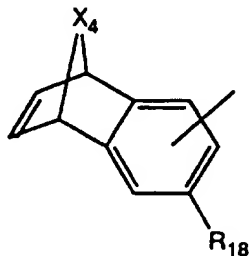
worin

X_3 - CHR_{16} -, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$ -, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - oder - COOR_{17} ; und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel IV entsprechen



(IV),

worin

X_4 - CHR_{19} -, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{19} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und

R_{18} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen bedeuten.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um

Norbornenyl der Formel



In Formel I steht n bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 und insbesondere bevorzugt 2 oder 3.

In Formel I bedeutet B bevorzugt eine n-wertige Brückengruppe.

Als zweiwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel V in Frage,



worin

X_5 und X_6 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -R₂₁N-(O)C-, -NH-C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

R_{20} C₂-C₁₈-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₈-Arylen oder C₇-C₁₉-Aralkylen, oder Polyoxaalkylen mit 2 bis 12 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Alkylen darstellt, und

R_{21} H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

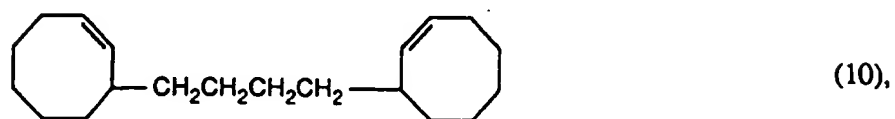
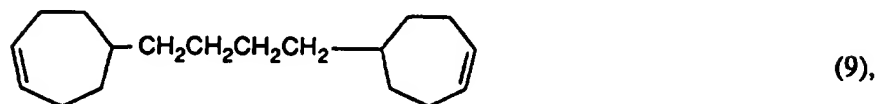
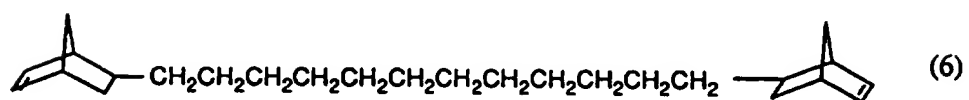
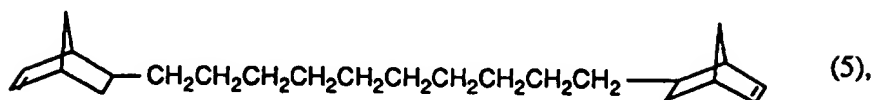
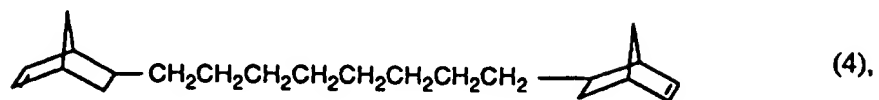
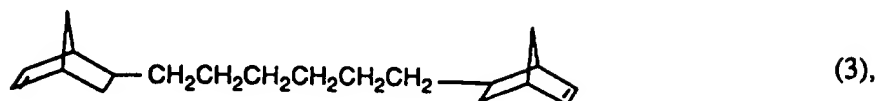
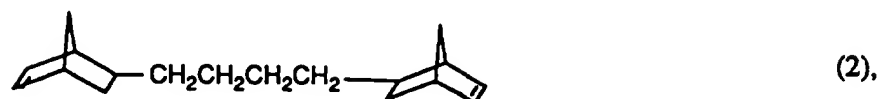
R_{20} enthält als Alkylen bevorzugt 2 bis 12 und besonders bevorzugt 2 bis 8 C-Atome. Das Alkylen kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugtes Cycloalkylen ist Cyclopentylen und besonders Cyclohexylen. Einige Beispiele für Arylen sind Phenylen, Naphthylen, Biphenylen, Biphenylenether und Anthracenylen. Ein Beispiel für Aralkylen ist Benzylen. Das Polyoxaalkylen enthält bevorzugt 2 bis 6 und besonders bevorzugt 2 bis 4 Einheiten, und bevorzugt 2 oder 3 C-Atome im Alkylen.

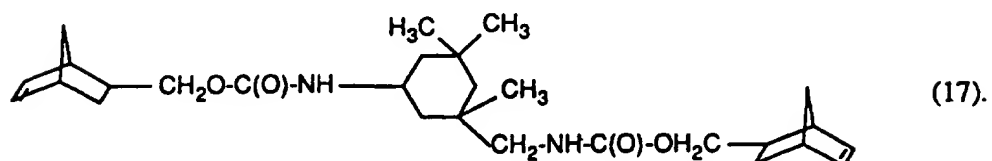
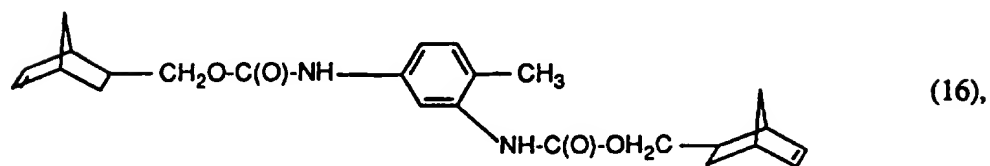
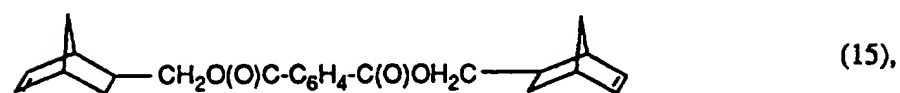
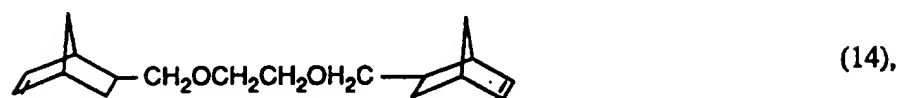
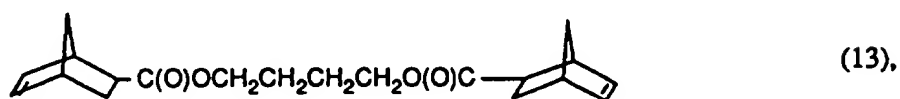
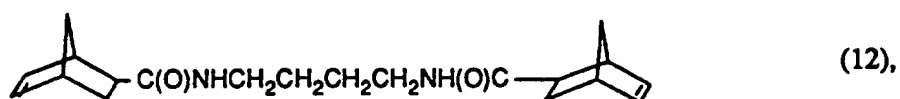
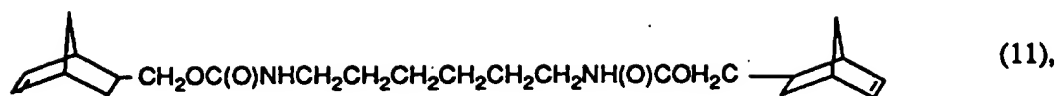
In einer bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel V

a) X_5 und X_6 für eine direkte Bindung und R_{20} für C₂-C₁₈-Alkylen, bevorzugter C₂-C₁₂-Alkylen, oder

b) X_5 und X_6 für -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH- oder -CH₂-O-C(O)-NH- und R_{20} für C₂-C₁₂-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Benzylen oder -R₂₂-(O-R₂₂)_x-OR₂₂-, worin x eine Zahl von 2 bis 4 ist und R_{22} -C₂-C₄-Alkylen bedeutet.

Einige Beispiele für Verbindungen der Formel I mit einer zweiwertigen Brückengruppe sind





Die Verbindungen der Formel I mit einer Brückengruppe der Formel V, die eine reine Kohlenwasserstoffbrücke darstellt, sind zum Beispiel mittels Diels-Alder Reaktion eines cyclischen Diens mit einem linearen oder verzweigten aliphatischen Dien erhältlich (siehe

auch EP 287,762), wobei oft Stoffgemische entstehen, die entweder direkt weiterverwendet oder zuvor mittels üblicher Methoden getrennt werden. Verbindungen der Formel I mit einer Brückengruppe der Formel V, worin X_5 und X_6 keine direkte Bindung darstellt, sind aus den entsprechenden Halogeniden oder Dihalogeniden, Alkoholen oder Diolen, Aminen oder Diaminen, Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren oder Isocyanaten oder Diisocyanaten in an sich bekannter Weise über Veretherungs-, Veresterungs- beziehungsweise Amidierungsreaktionen erhältlich.

Als dreiwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel VI in Frage,



worin

X_5 , X_6 und X_7 -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -R₂₁N-(O)C-, -NH-C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

R_{23} einen dreiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 12 C-Atomen, einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Ring-C-Atomen, oder einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen araliphatischen Rest mit 7 bis 19, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen, oder einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und

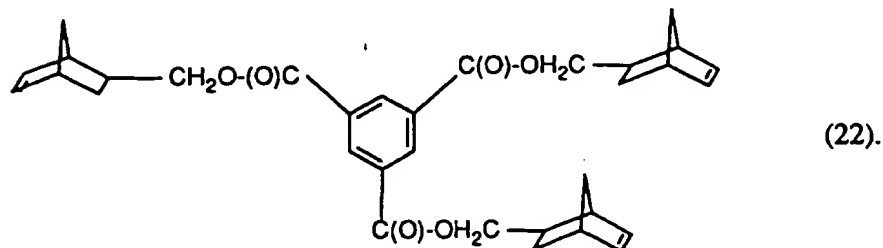
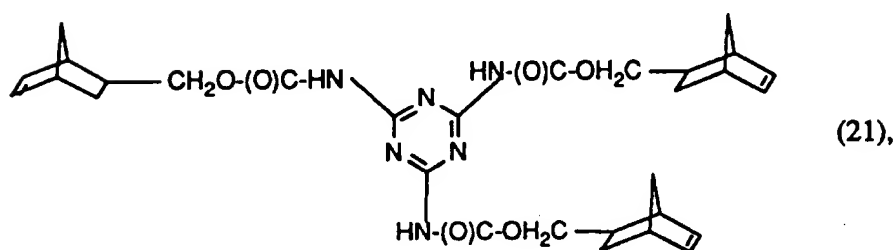
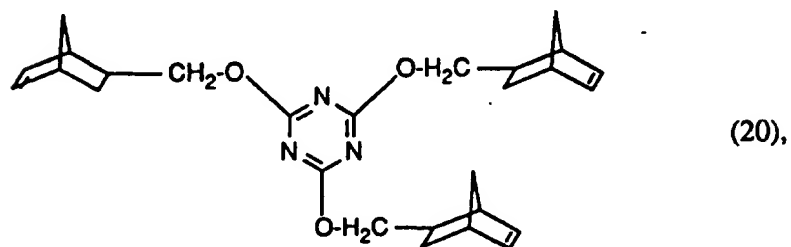
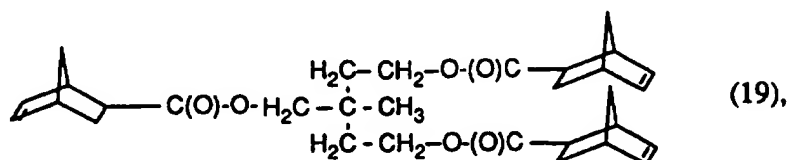
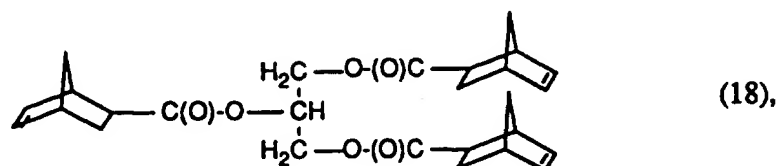
R_{21} H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform stellen X_5 , X_6 und X_7 -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH- oder -CH₂-O-C(O)-NH- dar.

Bevorzugte Reste R_{23} leiten sich zum Beispiel von Triolen wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Pentantriol, Hexantriol, Trihydroxycyclohexan, Trihydroxybenzol und Cyanursäure; Triaminen wie Diethylentriamin; Tricarbonsäuren wie Cyclohexantricarbon-

säure oder Trimellithsäure; und Triisocyanaten wie Benzoltriisocyanat oder Cyanurtriisocyanat ab.

Einige Beispiele für Verbindungen der Formel I mit einer dreiwertigen Brückengruppe sind



Als vierwertige Brückengruppen kommen zum Beispiel solche der Formel VII in Frage,



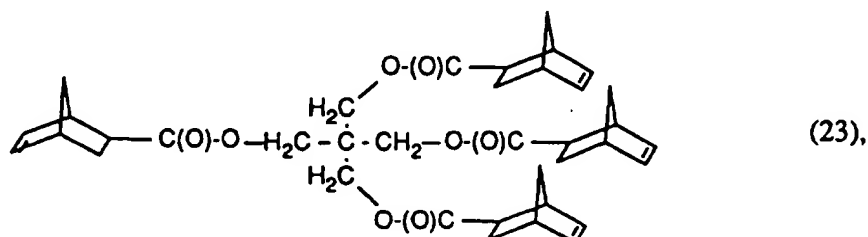
worin

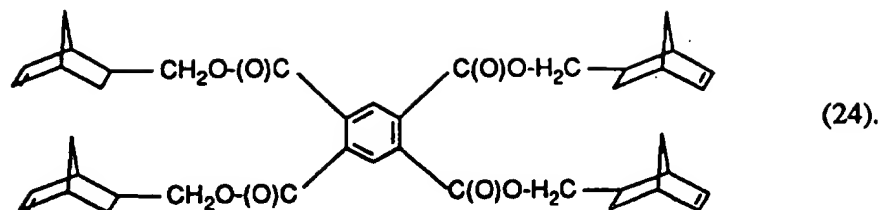
X_5 , X_6 , X_7 und X_8 $-C(O)O-$, $-CH_2-O(O)C-$ oder $-C(O)-NR_{21}-$ bedeuten, und R_{24} einen vierwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20, bevorzugt 4 bis 12 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Ring-C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten araliphatischen Rest mit 7 bis 19, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-N-$ und $-S-$ darstellt, und R_{21} H oder C_1 - C_6 -Alkyl ist.

Einige Beispiele von tetrafunktionellen Verbindungen, von denen sich R_{24} ableiten kann, sind Pentaerythrit, Pyromellithsäure und 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäure.

Als Herstellungsmethoden können die gleichen Methoden angewendet werden wie zur Herstellung der zuvor genannten Verbindungen mit einem zwei- oder dreiwertigen Rest.

Einige Beispiele für Verbindungen der Formel I mit einer vierwertigen Brückengruppe sind





Als Beispiel für mehr als vierwertige Verbindungen, von denen sich die Brückengruppe ableiten kann, seien Polyole wie Dipentaerythrit oder Hexahydroxyhexan genannt, die mit entsprechenden Cycloolefinmonocarbonsäuren umgesetzt werden können.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Verbindungen der Formel I nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, da Polymere daraus insofern ökologisch wertvoll sind, als sie durch einfache Pyrolyseverfahren recycelt werden können.

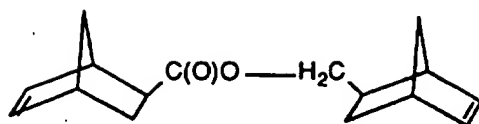
Die Verbindungen der Formel I eignen sich als Vernetzungsmittel bei der thermisch induzierten oder strahlungsinduzierten Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die Verbindungen der Formel I eignen sich alleine oder zusammen mit anderen zur Metathesepolymerisation fähigen Monomeren hervorragend zur Herstellung von vernetzten Metathesepolymerisaten unter Verwendung von thermischen oder photochemischen Einkomponenten-Katalysatoren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung aus
(a) mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und
(b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation,
mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

Für A, B und n gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

Thermostabilität bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die photokatalytisch aktiven Metallverbindungen unter Erwärmen keine aktiven Spezies für die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation bilden. Der Katalysator kann zum Beispiel bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur wie etwa $+40^{\circ}\text{C}$ innerhalb von Wochen unter Lichtausschluss keine Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation initiieren. Während dieser Zeit wird nur eine unbedeutende Menge an Monomer (weniger als 0,2 Gew.-%) umgesetzt. Die Thermostabilität kann zum Beispiel bestimmt werden, indem man eine Toluol-Lösung mit 20 Gew.-% Monomer und 0,33 Gew.-% Metallkatalysator bei 50°C 96 Stunden in der Dunkelheit lagert und eine eventuell gebildete Polymermenge, erkennbar am Viskositätsaufbau und durch Ausfällen in einem Fällungsmittel, beispielsweise Ethanol, Filtration und Trocknen quantitativ bestimmbar, nicht mehr als 0,5 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als 0,2 Gew.-% beträgt.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen die nachfolgenden neuen thermischen und/oder photochemischen Einkomponenten-Katalysatoren:

1. Strahlungsaktivierbare, thermostabile Ruthenium- oder Osmiumverbindungen, die mindestens einen photolabilen an das Ruthenium- oder Osmiumatom gebundenen Liganden besitzen, und deren restliche Koordinationsstellen mit nicht-photolabilen Liganden abgesättigt sind.

Als Liganden für die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen werden organische oder anorganische Verbindungen, Atome oder Ionen bezeichnet, die an ein Metallzentrum koordiniert sind.

Photolabiler Ligand bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß bei Bestrahlung des Katalysators durch Licht im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich der Ligand vom Katalysator dissoziiert und eine katalytisch aktive Spezies für die Metathesepolymerisation bildet. Erfindungsgemäß bevorzugt sind nicht-ionische photolabile Liganden.

Bei den photolabilen Liganden kann es sich zum Beispiel um Stickstoff (N_2), um unsubstituierte oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder um unsubstituierte oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 3 bis 22, bevorzugt 4 bis 16 und besonders 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N; oder um unsubstituierte oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Nitrile mit 1 bis 22, bevorzugt 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen handeln. Die bevorzugten Substituenten sind Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor und Brom. Die Arene und Heteroarene sind bevorzugt mit ein oder zwei Resten substituiert und besonders bevorzugt unsubstituiert. Unter den Heteroarenen sind die elektronenreichen Heteroarene bevorzugt. Die Arene und Heteroarene können sowohl π - als auch σ -gebunden sein; im letzten Fall handelt es sich dann um die entsprechenden Aryl- und Heteroarylreste. Das Aryl enthält bevorzugt 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atome. Das Heteroaryl enthält bevorzugt 4 bis 16 C-Atome.

Einige Beispiele für Arene und Heteroarene sind Benzol, p-Cumen, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Fluoranthren, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, γ -Pyran, γ -Thiopyran, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Cumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazine, Thianthren und Purin. Bevorzugte Arene und Heteroarene sind Benzol, Naphthalin, Thiophen und Benzthiophen. Ganz besonders bevorzugt ist das Aren Benzol und das Heteroaren Thiophen.

Die Nitrile können zum Beispiel mit Methoxy, Ethoxy, Fluor oder Chlor substituiert sein; bevorzugt sind die Nitrile unsubstituiert. Die Alkylnitrile sind bevorzugt linear. Einige Beispiele für Nitrile sind Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Pentylnitril, Hexylnitril,

Cyclopentyl- und Cyclohexylnitril, Benzonitril, Methylbenzonitril, Benzylnitril und Naphthylnitril. Bei den Nitrilen handelt es sich bevorzugt um lineare C₁-C₄-Alkylnitrile oder Benzonitril. Von den Alkylnitrilen ist Acetonitril besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Untergruppe handelt es sich bei den photolabilen Liganden um N₂, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzol, Thiophen, Benzonitril oder Acetonitril.

Nicht-photolabiler Ligand (auch als stark koordinierender Ligand bezeichnet) bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß der Ligand bei Bestrahlung des Katalysators im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich nicht oder nur in unwesentlichem Ausmaß vom Katalysator dissoziiert.

Bei den nicht-photolabilen Liganden kann es sich zum Beispiel um die Heteroatome O, S oder N enthaltende und solvatisierende anorganische und organische Verbindungen, die häufig auch als Lösungsmittel verwendet werden, oder um unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, (C₁-C₄-Alkyl)₃Si oder (C₁-C₄-Alkyl)₃SiO- substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind H₂O, H₂S, NH₃; gegebenenfalls halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole oder Mercaptane mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, aromatische Alkohole oder Thiole mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, araliphatische Alkohole oder Thiole mit 7 bis 18, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, Aldehyde, Carbonsäureester, Lactone, gegebenenfalls N-C₁-C₄-mono- oder -dialkylierte Carbonsäureamide mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 und besonders 2 bis 6 C-Atomen, und gegebenenfalls N-C₁-C₄-alkylierte Lactame; aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen; und gegebenenfalls Cyclopentadienyle wie zum Beispiel Cyclopentadienyl, Indenyl, ein- oder mehrfach methylierte oder trimethylsilylierte Cyclopentadienyle oder Indenyle.

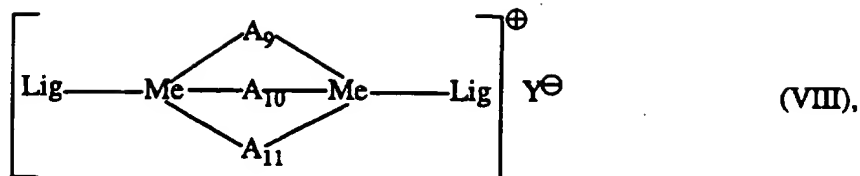
Beispiele für solche nicht-photolabilen Liganden sind Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol, 1,1,1-Trifluorethanol, Bistrifluormethylmethanol, Tristrifluormethylmethanol, Pentanol, Hexanol, Methyl- oder Ethylmercaptan, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclohexylmercaptan, Phenol, Methylphenol, Fluorphenol, Phenylmercaptan, Benzylmercaptan, Benzylalkohol, Diethylether, Dimethylether, Diisopropyl-

ether, Di-n- oder Di-t-butylether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, Diethylthioether, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Tetra- und Pentamethylen-sulfoxid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Tetra- und Pentamethylensulfon, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Phenylmethylketon, Methylisobutylketon, Benzyl-methylketon, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Trifluoracetaldehyd, Benzaldehyd, Essig-säureethylester, Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon, Indenyl, Cyclopentadienyl, Methyl- oder Dimethyl- oder Penta-methylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl.

Die primären Amine können der Formel $R_{25}NH_2$, die sekundären Amine der Formel $R_{25}R_{26}NH$ und die tertiären Amine der Formel $R_{25}R_{26}R_{27}N$ entsprechen, worin R_{25} C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy sub-stituiertes C_6 - C_{18} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl darstellt, R_{26} unabhängig die Bedeutung von R_{25} hat oder R_{25} und R_{26} gemeinsam Tetramethylen, Pentamethylen, 3-Oxa-1,5-pentilen oder $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-N(C_1-C_4-Alkyl)-CH_2-CH_2-$ bedeuten, R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und R_{27} un-abhängig die Bedeutung von R_{25} hat. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Das Aryl enthält bevorzugt 6 bis 12 C-Atome und das Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 9 C-Atome. Beispiele für Amine sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Ethyl-, Diethyl-, Triethyl-, Methyl-ethyl-, Dimethyl-ethyl, n-Propyl-, Di-n-propyl-, Tri-n-butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- und Benzylamin, sowie Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morphin und N-Methylmorpholin.

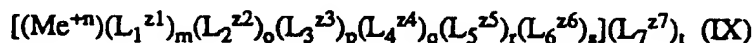
In einer bevorzugten Untergruppe handelt es sich bei den nicht-photolabilen Liganden um H_2O , NH_3 und unsubstituierte oder teilweise oder vollständig fluoriierte C_1 - C_4 -Alkanole. Ganz besonders bevorzugt sind H_2O , NH_3 , Cyclopentadienyl, Methanol und Ethanol.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen kann es sich um ein- oder mehrkernige, zum Beispiel solche mit zwei oder drei Metallzentren handeln. Die Metallatome können hierbei über eine Brückengruppe oder Metall-Metall-Bindungen verbunden sein. Unter den Verbindungen mit mehr Metallzentren sind solche der Formel VIII bevorzugt



worin Lig für einen photolabilen Liganden und Me für Ru oder Os stehen, A₉, A₁₀ und A₁₁ eine bivalente Brückengruppe darstellen, und Y[⊖] ein einwertiges nicht koordinierendes Anion bedeutet. Die Brückengruppe ist bevorzugt ionisch und besonders bevorzugt ein Halogenid, ganz besonders bevorzugt Chlorid, Bromid oder Iodid. Bei dem photolabilen Liganden handelt es sich bevorzugt um gleiche oder verschiedene Arene und Y[⊖] kann die nachfolgend aufgeführten Anionen und ganz besonders Chlorid, Bromid oder Iodid darstellen. Ein Beispiel für solche Komplexe ist [C₆H₆Ru(Cl)₃RuC₆H₆]₂Cl.

Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren entsprechen der Formel IX



worin

Me Ruthenium oder Osmium;

n 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8;

L₁ einen photolabilen Liganden;

L₂, L₃, L₄, L₅ und L₆ unabhängig voneinander einen nicht-photolabilen oder einen photolabilen Liganden;

m 1, 2, 3, 4, 5, oder 6;

o, p, q, r, und s unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

z₁, z₂, z₃, z₄, z₅, z₆ und z₇ unabhängig voneinander -4, -3, -2, -1, 0, +1 oder +2; und

L₇ ein nicht koordinierendes Kation oder Anion bedeuten;

wobei die Summe von m + o + p + q + r + s eine ganze Zahl von 2 bis 6 und t den Quotienten aus (n + m · z₁ + o · z₂ + p · z₃ + q · z₄ + r · z₅ + s · z₆)/z₇ bedeutet.

In der Formel IX steht L₇ bevorzugt für Halogen (zum Beispiel Cl, Br und I), das Anion einer Sauerstoffsäure, BF₄, PF₆, SiF₆ oder AsF₆.

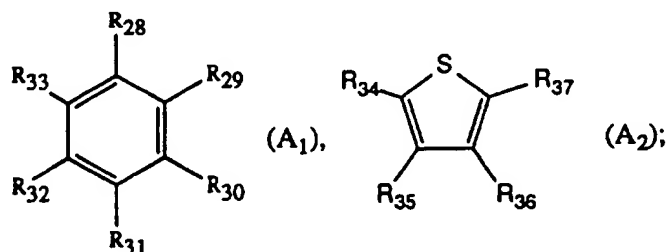
Bei den Anionen von Sauerstoffsäuren kann es sich zum Beispiel um Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer C₁-C₈-Carbonsäure wie zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat,

Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, Sulfonate wie zum Beispiel Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflat), gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, besonders Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, wie zum Beispiel Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat, und Phosphonate wie zum Beispiel Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat oder Benzylphosphonat handeln.

Vorzugsweise steht in der Formel IX Me für Ruthenium, besonders für Ru²⁺.

Eine besonders hervorzuhebende Gruppe von Verbindungen der Formel IX ist jene, worin die Liganden L₁, L₂, L₃, L₄, L₅ und L₆ unabhängig voneinander unsubstituierte oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Nitrile mit 1 bis 22 C-Atomen oder C₆-C₁₈-Aryl bedeuten; oder L₁, L₂ und L₃ gemeinsam unsubstituierte oder mit -OH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder kondensierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder unsubstituierte oder mit -OH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 4 bis 22 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N darstellen, und L₄, L₅ und L₆ gemeinsam die gleiche Bedeutung haben, oder einzeln unabhängig voneinander N₂ oder besagtes Nitril oder besagtes C₆-C₁₈-Aryl darstellen.

Eine bevorzugte Untergruppe der obigen Verbindungen der Formel IX sind solche, worin die Liganden L₁, L₂, L₃, L₄, L₅ und L₆ unabhängig voneinander N₂, C₁-C₂₀-Alkylnitril, C₆-C₁₂-Arylnitril, C₇-C₁₂-Aralkylnitril, C₆-C₁₂-Aryl oder L₁, L₂ und L₃ je gemeinsam die Gruppen A₁ oder A₂ bedeuten



worin

R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Aryl oder $SiR_{38}R_{39}R_{40}$, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring, dessen Heteroatome aus Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählt sind, ankondensiert sein kann, bedeuten; und R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, und L_4 , L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln N_2 , besagte Nitrile oder besagtes C_6 - C_{12} -Aryl darstellen, oder ein Aren oder Heteroaren bedeuten.

Aus dieser hervorzuhebenden Gruppe von Verbindungen der Formel IX sind diejenigen bevorzugt, worin

L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 und L_6 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkylnitril, C_6 - C_{12} -Arylnitril oder L_1 , L_2 und L_3 je gemeinsam die Gruppen A_1 oder A_2 bedeuten und L_4 , L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln N_2 , besagte Nitrile oder besagtes Aren oder Heteroaren der Formeln A_1 und A_2 darstellen, worin R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, $SiR_{38}R_{39}R_{40}$ oder Phenyl stehen, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein Benzolring ankondensiert sein kann, und R_{38} , R_{39} und R_{40} Methyl, Ethyl oder Phenyl sind.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht der verwendete Katalysator der Formel IX, worin

L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 und L_6 unabhängig voneinander Methylnitril, Ethylnitril oder Phenylnitril, oder L_1 , L_2 und L_3 je gemeinsam die Gruppen A_1 oder A_2 bedeuten und L_4 , L_5 und L_6 ebenfalls gemeinsam diese Bedeutung haben oder je einzeln besagte Nitrile darstellen, worin R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Phenyl stehen, wobei bei den Gruppen A_1 und A_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen ein Benzolring ankondensiert sein kann.

Eine andere besonders bevorzugte Untergruppe der Verbindungen der Formel IX sind solche, worin L_1 , L_2 und L_3 gemeinsam unsubstituierte oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder Halogen substituierte monocyclische, polycyclische oder konden-

sierte Arene mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen oder unsubstituierte oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierte monocyclische Heteroarene, kondensierte Heteroarene oder kondensierte Aren-Heteroarene mit 4 bis 22, bevorzugt 4 bis 16 und besonders 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N darstellen, und L₄, L₅ und L₆ einen nicht-photolabilen Liganden bedeuten, wobei die vorherigen Bevorzugungen auch hier gelten.

L₁, L₂ und L₃ stellen in dieser Untergruppe bevorzugt Benzol oder Naphthalin dar, und der nicht-photolabile Ligand bedeutet bevorzugt H₂O, NH₃, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkanol oder -Alkanthiol, aliphatische Ether, Thioether, Sulfoxide oder Sulfone mit 2 bis 8 C-Atomen, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon.

In einer weiteren bevorzugten Untergruppe von Verbindungen der Formel X handelt es sich um Ruthenium- und Osmiumverbindungen der Formel X



worin L₁ ein photolabiler Ligand und L₈ ein nicht-photolabiler Ligand sind, Me Ru oder Os bedeutet, Y₁ ein nicht koordinierendes Anion darstellt und x für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Für die photolabilen Liganden, nicht-photolabilen Liganden, Me und Y₁ gelten die vorher aufgeführten Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist L₁ N₂ oder ein Nitril wie zum Beispiel C₁-C₄-Alkylnitril (Acetonitril), Benzonitril oder Benzylnitril, L₈ NH₃ oder ein Amin mit 1 bis 12 C-Atomen, Y₁ ein nicht koordinierendes Anion und x die Zahl 1 oder 2.

Für die vorliegende Erfindung besonders geeignete Katalysatoren sind (tos bedeutet Tosylat und tis bedeutet 2,4,6-Triisopropylphenylsulfonat): Ru(CH₃CN)₆(tos)₂, Ru(CH₃CH₂CN)₆(tos)₂, Ru(CH₃CN)₆(CF₃SO₃)₂, Ru(CH₃CH₂CN)₆(CF₃SO₃)₂, Ru(C₆H₆)₂(tos)₂, [Ru(C₆H₆)(C₆H₅OCH₃)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(C₆H₅i-propyl)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(1,3,5-trimethylphenol)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(hexamethylbenzol)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(biphenyl)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(chrysen)](BF₄)₂, [Ru(C₆H₆)(naphtalin)](BF₄)₂, [Ru(cyclopentadienyl)(4-methylcumyl)]PF₆, [Ru(cyanophenyl)₆](tos)₂, [Ru(cyanophenyl)₆](CF₃SO₃)₂, [Ru(C₆H₆)(tetramethylthiophen)₃](tos)₂, [Ru(C₆H₆)(CH₃CN)₃](tos)₂, [Ru(C₆H₆)(tetramethylthiophen)₃](CF₃SO₃)₂, [Ru(C₆H₆)(CH₃CN)₃](CF₃SO₃)₂, [Ru(C₆H₆)(CH₃OH)₃](tos)₂, [Ru(C₆H₆)(CH₃OH)₃](tis)₂.

[Os(NH₃)₅N₂](PF₆)₂, [Ru(NH₃)₅N₂](PF₆)₂, [Ru(NH₃)₅(CH₃CN)]BF₄,
 [Ru(C₆H₆(NH₃)₃)(tis)₂], [Ru(C₆H₆(Tetrahydrothiophen)₃)(CF₃SO₃)₂],
 [Ru((CH₃)₂S)₃C₆H₆](tos)₂, [Ru(Dimethylsulfoxid)₃C₆H₆](PF₆)₂,
 [Ru(Dimethylformamid)₃C₆H₆](PF₆)₂, [Ru(C₆H₆)Cl₂]₂ und [Os(C₆H₆)Cl₂]₂.

Erfindungsgemäß zu verwendende Ruthenium- und Osmium-Katalysatoren sind entweder bekannt und teilweise im Handel erhältlich oder analog bekannter Verfahren herstellbar. Derartige Katalysatoren und ihre Herstellung werden beispielsweise in Gilkerson, W.R., Jackson, M.D., J. Am. Chem. Soc. 101:4096-411 (1979), Bennett, M.A., Matheson, T.W., J. Organomet. Chem. 175:87-93 (1979), Moorehouse, S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 2187-2190 (1974) und Luo, S., Rauchfuss, T.B., Wilson, S.R., J. Am. Chem. Soc. 114:8515-8520 (1992) beschrieben.

2. Thermisch oder mit Strahlung aktivierbare thermostabile Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthalten, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

Die übrigen Valenzen des Molybdän- und Wolframs sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Thermostabilität ist vorn erläutert worden. Bei Temperaturen über 50°C, zum Beispiel 60 bis 300°C, werden diese Molybdän- und Wolframverbindungen auch thermisch aktiviert.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän- und Wolframverbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis sechsmal und insbesondere bevorzugt zwei- bis viermal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI,



(XI),

worin R H, -CF₃, -SiR₃₈R₃₉R₄₀, -CR₄₁R₄₂R₄₃, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl oder C₄-C₁₅-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt; und

R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} - Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{10} -Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} C_6 - C_{10} -Aryl oder C_4 - C_9 -Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiert ist; und R_{38} , R_{39} und R_{40} die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bedeutet R_{38} bis R_{43} Alkyl, so kann dieses linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bedeutet R_{38} bis R_{43} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl.

Bedeutet R in Formel XI Aryl, so handelt es sich bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl.

Bedeutet R in Formel XI Heteroaryl, so handelt es sich bevorzugt um Pyridinyl, Furanyl, Thiophenyl oder Pyrrolyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{38} bis R_{43} sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy. Beispiele für die Reste R_{38} bis R_{43} sind zuvor unter den Verbindungen der Formel I angegeben worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet die Gruppe R in Formel XI H, $-C(CH_3)_3$, $-C(CH_3)_2C_6H_5$, unsubstituiertes oder mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, $-CF_3$ oder $-Si(CH_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Mo(VI)- und W(VI)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen Liganden aus der Gruppe $=O$, $=N-R_{44}$, sekundäre Amine mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O-$, $R_{45}S-$, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Cyclopentadienyl, überbrücktes Biscyclopentadienyl, tridentate monoanionische Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen abgesättigt, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder

mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl-, C₁-C₆-Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

Sekundäre Amine sind bevorzugt solche der Formel R₄₆R₄₇N-, worin R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl; C₅- oder C₆-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy, oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder (C₁-C₆-alkyl)₃Si; oder R₄₆ und R₄₇ zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentan-1,5-diyl bedeuten. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Einige Beispiele sind Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-i-propyl-, Di-n-butyl-, Methyl-ethyl-, Dibenzyl-, Benzyl-methyl-, Diphenyl-, Phenyl-methylamino und Di(trimethylsilyl)amino.

Halogen als Ligand oder Substituent ist bevorzugt F oder Cl und besonders bevorzugt Cl.

Das Cyclopentadienyl kann unsubstituiert oder mit ein bis fünf C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C₁-C₄-Alkyl), besonders -Si(CH₃)₃ substituiert sein. Überbrückte Cyclopentadienyle sind besonders solche der Formel R₄₈-A-R₄₈, worin R₄₈ unsubstituiertes oder mit ein bis fünf C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl, oder -Si(C₁-C₄-Alkyl), besonders -Si(CH₃)₃ substituiertes Cyclopentadienyl darstellt und A für -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -Si(CH₃)₂-, -Si(CH₃)₂-Si(CH₃)₂- oder -Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂- steht.

Bei Ethern als Neutralliganden kann es sich um Dialkylether mit 2 bis 8 C-Atomen oder cyclische Ether mit 5 oder 6 Ringgliedern handeln. Einige Beispiele sind Diethylether, Methylethylether, Diethylether, Di-n-propylether, Di-i-propylether, Di-n-butylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Bei Nitrilen als Neutralliganden kann es sich um aliphatische oder aromatische Nitrile mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen handeln. Einige Beispiele sind Acetonitril, Propionitril, Butylnitril, Benzonitril und Benzylnitril.

Bei tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden kann es sich um solche mit 3 bis 24, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen handeln. Einige Beispiele sind Trimethylamin und -phosphin, Triethylamin und -phosphin, Tri-n-propylamin und -phosphin, Tri-n-butylamin und -phosphin, Triphenylamin und -phosphin, Tricyclohexylamin und -phosphin,

Phenyldimethylamin und -phosphin, Benzyl dimethylamin und -phosphin, 3,5-Dimethylphenyl-dimethylamin und -phosphin.

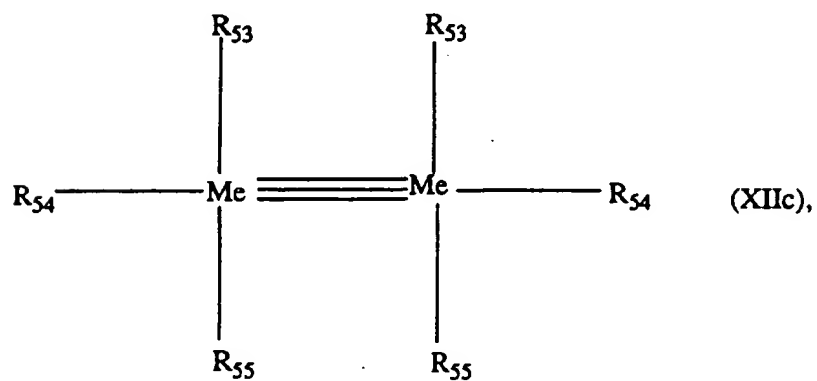
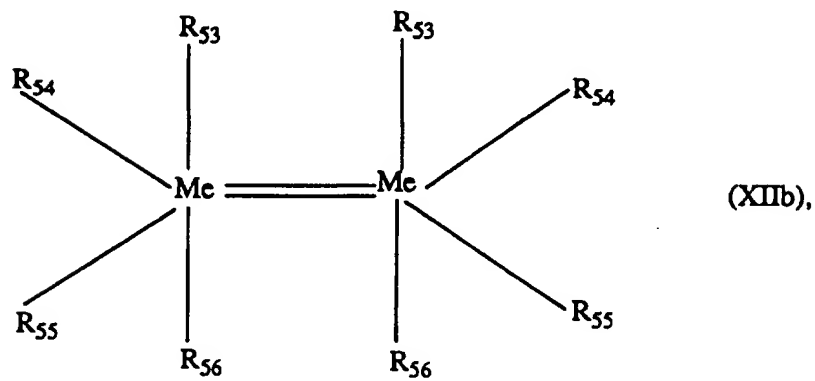
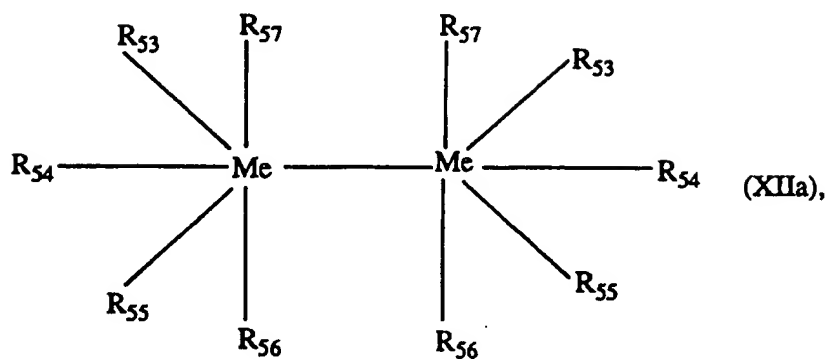
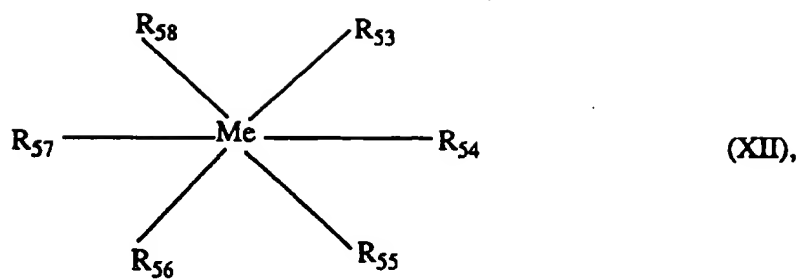
Bei den tridentaten monoanionischen Liganden kann es sich zum Beispiel um Hydro(trispyrazol-1-yl)borate oder Alkyl(trispyrazol-1-yl)borate, die unsubstituiert oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl substituiert sind [siehe Trofimenko, S., Chem. Rev., 93:943-980 (1993)], oder um $[C_5(R'_5)Co(R_{50}R_{51}P=O)_3]^\ominus$, worin R' H oder Methyl und R₅₀ sowie R₅₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl bedeuten [siehe Kläui, W., Angew. Chem. 102:661-670 (1990)], handeln.

Bei Halogen als Substituent für die Reste R₄₄ und R₄₅ handelt es sich bevorzugt um Fluor und besonders bevorzugt um Chlor. Die Substituenten Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy im Alkoxy-methyl oder -ethyl enthalten bevorzugt 1 bis 4 und besonders 1 oder 2 C-Atome. Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy.

R₄₄ und R₄₅ enthalten als Alkyl bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8, und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Bevorzugt handelt es sich um verzweigtes Alkyl. Einige Beispiele für R₄₄ sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy, n-, i- und t-Butyloxy, Hexafluor-i-propyloxy und Hexa- sowie Perfluorbutyloxy.

Einige Beispiele für substituiertes Phenyl und Benzyl für R₄₄ und R₄₅ sind p-Methylphenyl oder Benzyl, p-Fluor- oder p-Chlorphenyl oder -benzyl, p-Ethylphenyl oder -benzyl, p-n- oder i-Propylphenyl oder -benzyl, p-i-Butylphenyl oder -benzyl, 3-Methylphenyl oder -benzyl, 3-i-Propylphenyl oder -benzyl, 2,6-Dimethylphenyl oder -benzyl, 2,6-Di-i-propylphenyl oder -benzyl, 2,6-Di-n- oder -t-butylphenyl und -benzyl. R₄₅ steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Molybdän- und Wolframverbindungen besonders einer der Formeln XII bis XIIc



worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht;

mindestens zwei, bevorzugt 2 bis 4, der Reste R_{53} bis R_{58} einen Rest $-\text{CH}_2\text{-R}$ der Formel XI bedeuten, worin R die oben angegebenen Bedeutungen hat;

je zwei der übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} $=\text{O}$ oder $=\text{N-R}_{44}$ bedeuten, und R_{44} die oben angegebenen Bedeutungen hat; und/oder

die übrigen Reste von R_{53} bis R_{58} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}\text{O-}$ oder $R_{45}\text{S-}$, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin R_{45} die oben angegebenen Bedeutungen hat. Für die Reste R und R_{38} bis R_{45} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formel XII verwendet, worin

a) R_{53} bis R_{58} einen Rest der Formel XI $-\text{CH}_2\text{-R}$ bedeuten, oder

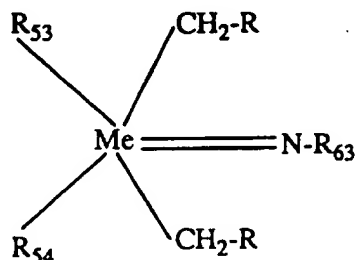
b) R_{53} und R_{54} einen Rest der Formel XI $-\text{CH}_2\text{-R}$ darstellen, R_{55} und R_{56} zusammen den Rest $=\text{N-R}_{44}$ bedeuten, und R_{57} und R_{58} zusammen unabhängig voneinander $R_{45}\text{-O-}$ oder Halogen darstellen, oder

c) R_{53} und R_{54} zusammen und R_{55} und R_{56} zusammen den Rest $=\text{N-R}_{44}$ bedeuten, und R_{57} und R_{58} einen Rest der Formel XI $-\text{CH}_2\text{-R}$ darstellen,

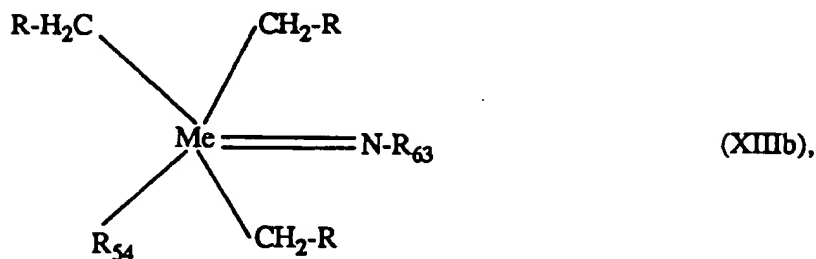
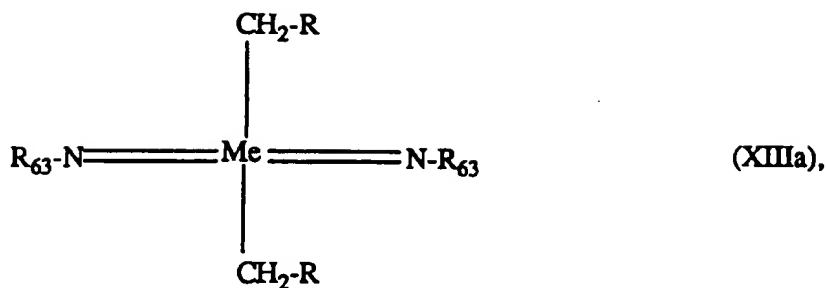
wobei R, R_{44} und R_{45} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R_{44} und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

Unter den Verbindungen der Formel XIIc sind besonders jene bevorzugt, worin R_{53} , R_{54} und R_{55} einen Rest der Formel XI darstellen, wobei es sich bei dem Rest der Formel XI besonders bevorzugt um $-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_3$ handelt.

Ganz besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemässen Zusammensetzung Molybdän- oder Wolframverbindungen der Formeln XIII, XIIIa oder XIIIb verwendet,



(XIII),



worin

Me für Mo(VI) oder W(VI) steht,

R H, -C(CH₃)₃, -C(CH₃)₂-C₆H₅, -C₆H₅ oder -Si(C₁-C₄-Alkyl)₃ darstellt,

R₆₃ Phenyl oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

R₅₃ unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy darstellt, und

R₅₄ die gleiche Bedeutung wie R₅₃ hat oder für F, Cl oder Br steht. R₅₃ stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy und Nonafluorpropyloxy. Bei R₅₄ handelt es sich bevorzugt um Cl.

Einige Beispiele für Molybdän- und Wolframverbindungen sind:

W(=N-C₆H₅)(OC(CH₃)₃)(Cl)[(CH₂Si(CH₃)₃)₂], [(CH₃)₃SiCH₂]₃Mo=Mo[CH₂Si(CH₃)₃]₃,

W(=N-C₆H₅)(OC(CF₃)₂CH₃)₂[(CH₂Si(CH₃)₃)₂], W(=NC₆H₅)[CH₂Si(CH₃)₃]₃Cl,

Mo(=N-2,6-dimethylC₆H₃)₂[(CH₂-C₆H₅)₂], W[2,6-(CH₃)₂C₆H₃N]₂(CH₂-C₆H₅)₂,

Mo(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)₂[(CH₂-C₆H₅)₂],

Mo(=N-2,6-diisopropylC₆H₃)₂[(CH₂C(CH₃)₂-C₆H₅)₂] und

Mo(=N-2,6-dimethylC₆H₃)₂(CH₃)₂(Tetrahydrofuran).

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren sind

bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden mittels Grignardreaktionen herstellbar [siehe zum Beispiel Huq, F., Mowat, W., Shortland, A., Skapski, A.C., Wilkinson, G., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1079-1080 (1971) oder Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

3. Thermostabile Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindungen, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind. Diese Einkomponentenkatalysatoren sind besonders photokatalytisch aktiv.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)-, Niob(V)- und Tantal(V)-verbindungen handelt es sich um solche, die ein Metallatom enthalten. Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen kann es sich um solche handeln, die ein Metallatom oder zwei über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung verbundene Metallatome enthalten. Die übrigen Valenzen des Titans, Niobs, Tantals, Molybdäns und Wolframs sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, wobei die Definition der Thermostabilität eingangs gegeben wurde. Bei dem an das Metallatom gebundenen Halogen handelt es sich bevorzugt um F, Cl, Br und I, bevorzugter um F, Cl und Br und besonders bevorzugt um F oder Cl. Der Silylmethyligand entspricht bevorzugt der Formel XIV,



worin

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten.

Bedeutet R_{38} bis R_{40} Alkyl, so kann dieses linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugtes Alkyl ist Methyl und Ethyl.

Bevorzugte Substituenten für R_{38} bis R_{40} als Phenyl und Benzyl sind im Rahmen der Definitionen Methyl, Ethyl, Methoxy und Ethoxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in der Gruppe der Formel XIV R_{38} bis

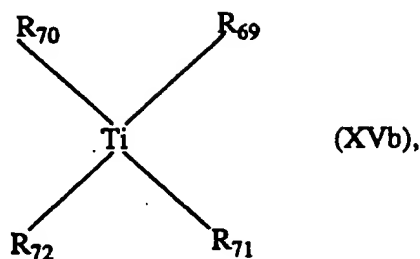
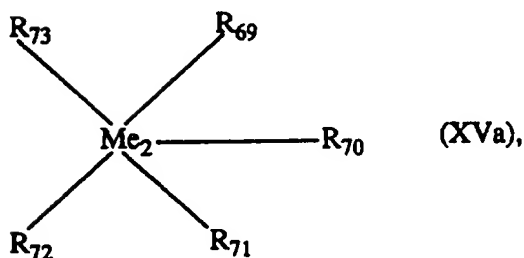
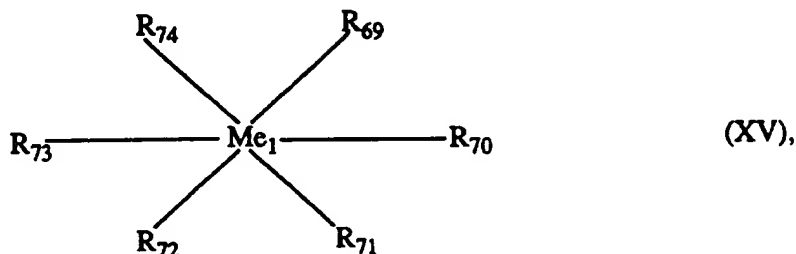
R_{40} C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl.

Einige Beispiele für die Gruppe der Formel XIV sind $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ und $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$. Ganz besonders bevorzugt ist $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Die übrigen Valenzen der Ti(IV), Nb(V)-, Ta(V)-, Mo(VI)- und W(VI)-Atome sind gegebenenfalls mit gleichen oder verschiedenen neutralen Liganden abgesättigt, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $=\text{O}$, $=\text{N-R}_{44}$, sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, $\text{R}_{45}\text{O-}$, $\text{R}_{45}\text{S-}$, Halogen, gegebenenfalls substituiertem Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern, Nitrilen, CO und tertiären Phosphinen und Aminen, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; und R_{44} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{Di}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl})\text{amino-C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$, oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl-, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl- oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl bedeutet, mit der Massgabe, dass im Fall der Titanverbindungen der Ligand nicht $=\text{O}$ oder $=\text{N-R}_{44}$ ist.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von R_{44} und R_{45} , von sekundären Aminen, von Halogen als weiterem Liganden an den Metallatomen oder als Substituent, von Cyclopentadienyl, Ethern, Nitrilen, tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden und von tridentaten monoanionischen Liganden sind zuvor angegeben worden. Ebenfalls zuvor angegeben worden sind die Bedeutungen und Bevorzugungen von Alkyl, Alkoxy oder Alkoxyethyl als Substituenten im Alkoxyethyl oder -ethyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Metallverbindungen besonders den Formeln XV, XVa oder XVb,



worin

Me₁ für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me₂ für Nb(V) oder Ta(V) steht;

einer der Reste R₆₉ bis R₇₄ einen Rest -CH₂-SiR₃₈R₃₉R₄₀ der Formel XIV bedeutet;

wenigstens einer der Reste R₆₉ bis R₇₄ F, Cl oder Br darstellt;

R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten;

in Formel XV zwei oder jeweils zwei und in Formel XVa zwei der übrigen Reste von R₆₉ bis R₇₄ je zusammen =O oder =N-R₄₄ bedeuten, und R₄₄ unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellt, und die übrigen Reste Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, R₄₅O- oder R₄₅S-, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl

oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen; oder

in den Formeln XV, XVa und XVb die übrigen Reste unabhängig voneinander Sekundär-amino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$ - oder $R_{45}S$ -, Halogen, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxymethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino$, $Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_3-alkyl$ oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

Für die Reste R_{69} bis R_{74} gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

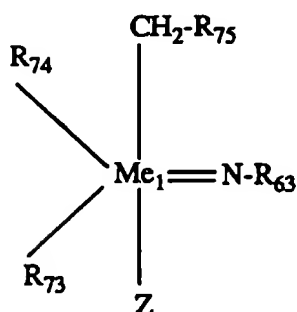
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Metallverbindungen der Formeln XV, XVa oder XVb verwendet, worin R_{69} einen Rest der Formel XIV $-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40}$ und R_{70} F, Cl oder Br darstellen; und (a) in Formel XV R_{71} und R_{72} sowie R_{73} und R_{74} jeweils zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, oder R_{71} und R_{72} zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, und R_{73} und R_{74} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{45}O$ - oder Halogen darstellen, oder

b) in Formel XVa R_{71} und R_{72} zusammen den Rest $=N-R_{44}$ bedeuten, und R_{44} unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{45}O$ - oder Halogen bedeuten, oder in Formel XVa R_{71} , R_{72} und R_{73} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, $R_{45}O$ - oder Halogen bedeuten, oder

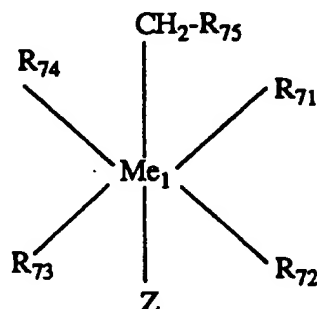
c) in Formel XVb R_{71} und R_{72} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituier-

tes Cyclopentadienyl, R_{45} -O- oder Halogen bedeuten, wobei R_{38} bis R_{44} die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{44} und R_{45} gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

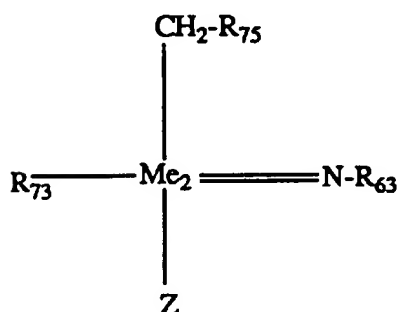
Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Metallverbindungen der Formeln XVI, XVIa, XVIb, XVIc oder XVIId verwendet,



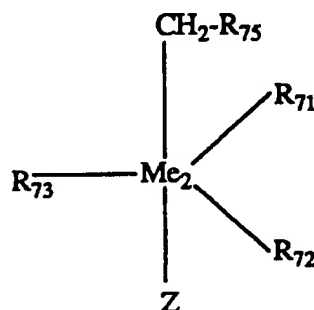
(XVI),



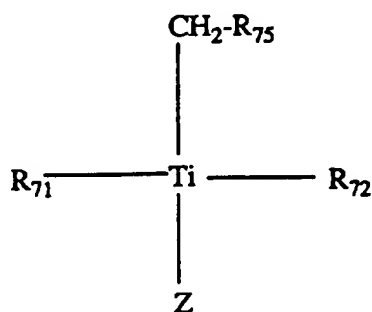
(XVIa),



(XVIb),



(XVIc),



(XVIId),

worin

Me_1 für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me_2 für Nb(V) oder Ta(V) steht;

R_{75} -Si(C₁-C₄-Alkyl)₃ darstellt;

Z für Cl oder Br steht;

R₆₃ Phenyl oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

(a) R₇₃ und R₇₄ in Formel XVI zusammen die Gruppe =NR₆₃ oder einzeln unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;

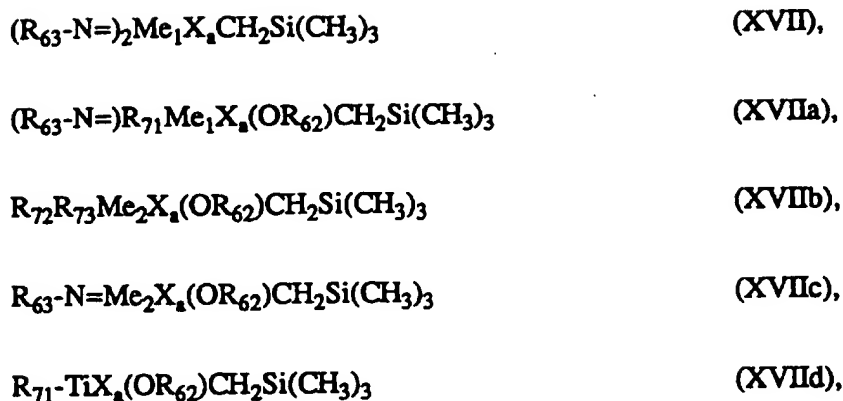
(b) R₇₁, R₇₂, R₇₃ und R₇₄ in Formel XVIa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten;

(c) R₇₃ in Formel XVIb F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt;

(d) R₇₁, R₇₂ und R₇₃ in Formel XVIc unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und

(e) R₇₁ und R₇₂ in Formel XVIId unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy und Nonafluorpropyloxy. Bei dem Phenyloxyrest handelt es sich besonders um in den 2,6-Stellungen mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyloxy, zum Beispiel 2,6-Dimethylphenyloxy. Beispiele für substituierte Cyclopentadienylreste sind Mono- bis Pentamethylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl. R₆₃ stellt bevorzugt Phenyl oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl dar, besonders Phenyl, 3,5-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,5-Diethyl- und 2,6-Diethylphenyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen im erfindungsgemässen Verfahren sind solche der Formeln XVII, XVIIa, XVIIb, XVIIc und XVIIId



worin

Me₁ für Mo(VI) oder W(VI) steht;

Me₂ für Nb(V) oder Ta(V) steht;

X_a für F oder Cl steht;

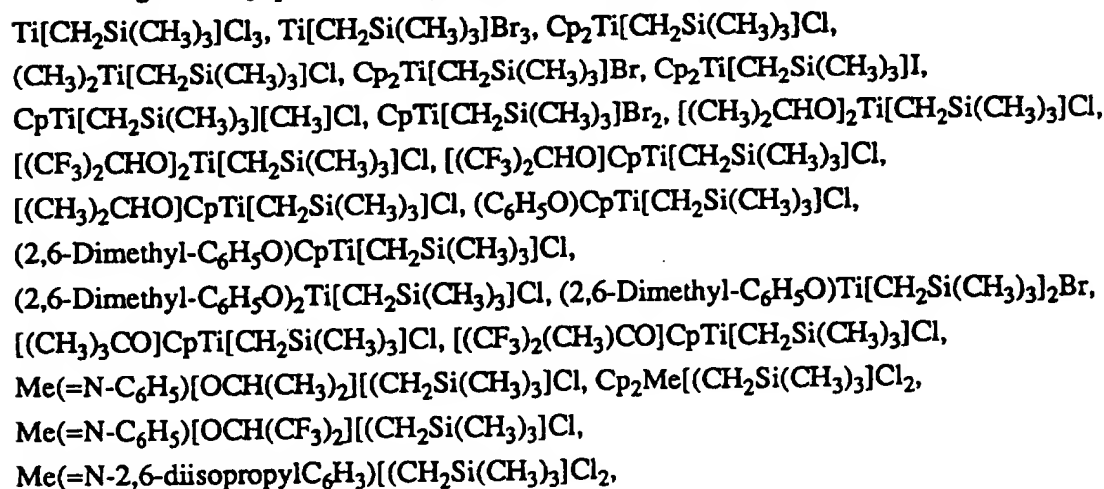
R₆₃ Phenyl oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Phenyl bedeutet;

R₆₂ verzweigtes gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit Fluor substituiertes C₃- oder C₄-Alkyl oder Phenyloxy oder mit 1 bis 3 Methyl- oder Ethylgruppen substituiertes Phenyloxy darstellt;

R₇₂ und R₇₃ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder R₆₂O- bedeuten; und

R₇₁ unsubstituiertes oder mit 1 bis 5 Methylgruppen substituiertes Cyclopentadienyl, X_a oder R₇₂O- darstellt.

Einige Beispiele für Titan(IV)-, Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder Ta(V)]:

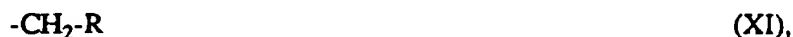


$\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Dimethyl-C}_6\text{H}_5\text{O})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{Me}(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)((\text{CF}_3)_2\text{CHO})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $(=\text{N}-2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)\text{CpMe}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CpMe}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $(=\text{N}-3,5\text{-dimethylC}_6\text{H}_3)\text{Me}[2,6\text{-dimethylC}_6\text{H}_3\text{O}][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Br}$, $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{CpMe}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$, $\text{Cp}_2\text{Me}(\text{Methyl})[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{Cp}_2\text{Me}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$, $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_2$,
 $\text{Me}(2,6\text{-Dimethylphenyloxy})(\text{CH}_3\text{O})_2[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)[\text{OCH}(\text{CH}_3)](\text{CF}_3\text{O})_2\text{Cl}$, $\text{W}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)[(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_2$,
 $(2,6\text{-Diisopropylphenyloxy})_2\text{Me}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_2$, $\text{Cp}_2\text{Me}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{CpMe}[\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$, $\text{Mo}_2[(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]_2$,
 $\text{Mo}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)_2[(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{W}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2][(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$, $\text{Mo}(=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2[(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$,
 $\text{Mo}(=\text{N}-2,6\text{-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2][(\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan-, Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von gegebenenfalls entsprechend substituierten Metallhalogeniden mittels Grignardreaktionen herstellbar [Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

4. Weitere geeignete photoaktive Einkomponentenkatalysatoren sind Niob(V)- oder Tantal(V)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthalten, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält. Diese Verbindungen sind auch thermische Katalysatoren.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen enthalten ein Metallatom. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis fünfmal und insbesondere bevorzugt zwei- oder dreimal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI

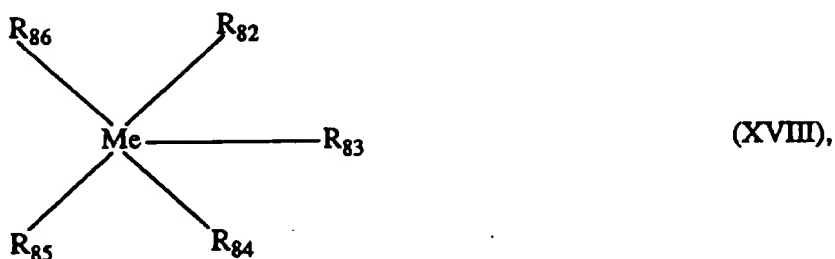


worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

Die übrigen Valenzen des Niob- und Tantalatoms sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Die Definition der Thermostabilität wurde eingangs gegeben.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von Neutralliganden sind zuvor gegeben worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Niob- und Tantalverbindungen besonders der Formel XVIII,



worin

Me für Nb(V) oder Ta(V) steht,

mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3, der Reste R₈₂ bis R₈₆ einen Rest -CH₂-R der Formel XI bedeuten, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat;

zwei der übrigen Reste von R₈₂ bis R₈₆ zusammen =O oder =N-R₄₄ bedeuten, und R₄₄ unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy substituiertes lineares oder verzweigtes

C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy,

C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit

C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder

Phenylethyl darstellt; und/oder

die übrigen Reste von R₈₂ bis R₈₆ unabhängig voneinander Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, R₄₅O-, R₄₅S-, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R₄₅ unabhängig voneinander un-

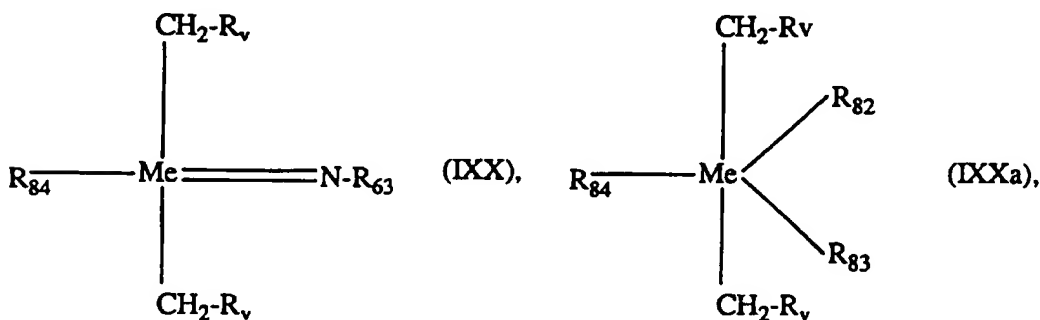
substituiertes oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder

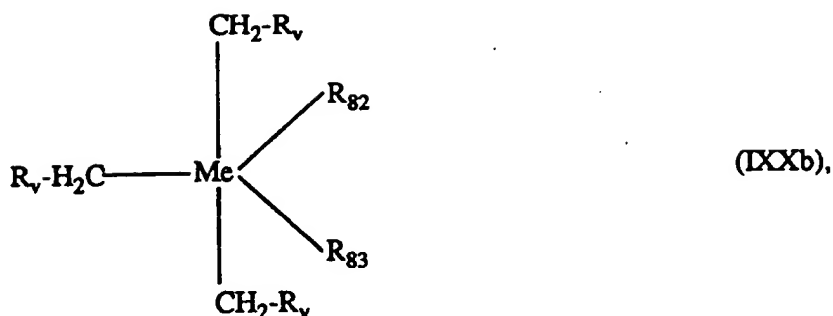
Halogen substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Niob- und Tantalverbindungen der Formel XVIII verwendet, worin

- a) R₈₂ bis R₈₆ je einen Rest der Formel XI -CH₂-R bedeuten, oder
 - b) R₈₂ und R₈₃ je einen Rest der Formel XI -CH₂-R darstellen, R₈₄ und R₈₅ zusammen den Rest =N-R₄₄ bedeuten und R₈₆ unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₄₅-O- oder Halogen darstellt, oder
 - c) R₈₂, R₈₃ und R₈₄ je einen Rest der Formel XI -CH₂-R darstellen, und R₈₅ und R₈₆ zusammen den Rest =N-R₄₄ bedeuten, oder
- R₈₂, R₈₃, R₈₄ und R₈₅ einen Rest der Formel XI -CH₂-R darstellen und R₈₆ unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₄₅-O- oder Halogen bedeutet, wobei R, R₄₄ und R₄₅ die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R, R₄₄ und R₄₅ gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Niob- und Tantalverbindungen der Formeln IXX, IXXa oder IXXb verwendet,





worin

Me für Nb(V) oder Ta(V) steht,

R_v H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ oder $-\text{Si}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_3$ darstellt,

R_{63} Phenyl oder mit 1 bis 3 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyl bedeutet,

R_{84} in Formel IXX die Gruppe $-\text{CH}_2\text{-R}$ oder F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Cyclopentadienyl darstellt;

R_{82} , R_{83} und R_{84} in Formel IXXa unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten; und

R_{82} und R_{83} in Formel IXXb unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy oder Nonafluorpropyloxy.

Einige Beispiele für Niob(V)- und Tantal(V)verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl und Me bedeutet Nb(V) oder Ta(V)]:

$\text{Me}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_5$, $\text{Cp}_2\text{Me}[(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5)]_3$, $\text{Me}(=\text{N-2,6-dimethylC}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_3$,
 $\text{Me}(=\text{N-C}_6\text{H}_5)[\text{OC}(\text{CH}_3)_3][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]_2$, $\text{Me}(=\text{N-2,6-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)]_3$,
 $\text{Me}(=\text{N-C}_6\text{H}_5)[\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2][(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]_2$, $\text{CpMe}[\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2]_2[(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$,
 $\text{Me}(=\text{N-2,6-diisopropylC}_6\text{H}_3)[(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5)]_2\text{Cl}$, $\text{Cp}_2\text{Me}(\text{CH}_3)_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2$,

Me(=N-2,6-dimethylC₆H₃)[(CH₂-C₆H₅)]₃, CpMe[OCH(CH₃)₂]₂[(CH₂Si(CH₃)₃)]₂, Cp₂Me[(CH₂-C₆H₅)]₃, Me[CH₂Si(CH₃)₃]₃Cl₂, Me[CH₂Si(CH₃)₃]₃[OCH₂C(CH₃)₃]₂, Cp₂Me[3,5-dimethylC₆H₃O)][(CH₂Si(CH₃)₃)]₂, Me(2,6-Diisopropylphenoxy)₂(CH₃)₃, Cp₂Me(CH₃)₃, Me(2,6-Dimethylphenoxy)₂(CH₃)₃, Me[CH₂Si(CH₃)₃]₃[OCH(CH₃)]₂, CpMe[OC(CH₃)₃]₂[(CH₂-C₆H₅)]₂ und Cp₂Me[(CH₂Si(CH₃)₃)]₃.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Niob- und Tantalverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den gegebenenfalls substituierten Metallhalogeniden über Grignardreaktionen und/oder Substitutionsreaktionen herstellbar [Schrock, R.R., Murdbeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., J. Am. Chem. Soc., 112:3875-3886 (1990)].

5. Weitere geeignete photoaktive Einkomponentenkatalysatoren sind Titan(IV)verbindungen, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthalten, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält. Diese Verbindungen sind auch thermische Katalysatoren.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)verbindungen enthalten ein Metallatom. Die am Metall gebundene Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe ist mindestens zweimal, besonders bevorzugt zwei- bis viermal und insbesondere bevorzugt zwei- oder dreimal als Ligand gebunden. Dieser Ligand entspricht bevorzugt der Formel XI,



(XI),

worin R die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

Die übrigen Valenzen des Titanatoms sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate). Die Definition der Thermostabilität wurde eingangs gegeben.

Bei den Neutralliganden handelt es sich vorteilhafterweise um gleiche oder verschiedene Liganden beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus sekundären Aminen mit 2 bis 18 C-Atomen, R₄₅O-, R₄₅S-, Halogen, Cyclopentadienyl, überbrücktem Biscyclopentadienyl, tridentaten monoanionischen Liganden und Neutralliganden wie zum Beispiel Ethern und

Aminen, worin die R_{62} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

Die Bedeutungen und Bevorzungen von R_{45} , von sekundären Aminen, von Halogen als weiterem Liganden an den Metallatomen oder als Substituent, von Cyclopentadienyl, Ethern, Nitrilen, tertiären Aminen und Phosphinen als Neutralliganden und von tridentaten monoanionischen Liganden sind zuvor angegeben worden. Ebenfalls zuvor angegeben worden sind die Bedeutungen und Bevorzungen von Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy als Substituenten im Alkoxyethyl oder -ethyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Titan(IV)verbindungen besonders der Formel XX,



worin

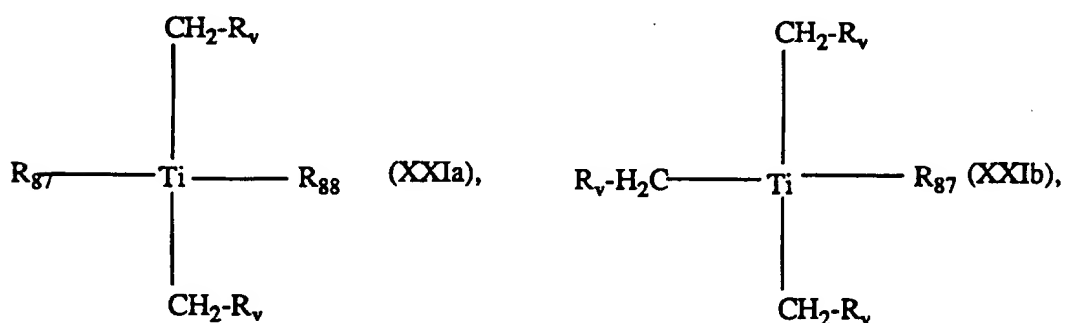
mindestens zwei, bevorzugt 2 oder 3 der Reste R_{87} bis R_{90} einen Rest $-CH_2-R$ der Formel XI bedeuten, worin R die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzungen hat; und die übrigen Reste R_{87} bis R_{90} Sekundäramino mit 2 bis 18 C-Atomen, $R_{45}O$ -, $R_{45}S$ -, Halogen, Cyclopentadienyl oder überbrücktes Biscyclopentadienyl oder einen Neutralliganden bedeuten, worin die R_{45} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, C_1 - C_6 -Alkoxyethyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino- C_1 - C_3 -alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl,

C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxymethyl, C₁-C₆-Alkoxyethyl, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃-alkyl oder Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl darstellen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemässen Verfahren Titan(IV)verbindungen der Formel XX verwendet, worin

- a) R₈₇ bis R₉₀ einen Rest der Formel XI -CH₂-R bedeuten, oder
- b) R₈₇ und R₈₈ einen Rest der Formel XI -CH₂-R darstellen, und R₈₉ und R₉₀ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₄₅-O- oder Halogen bedeuten, oder
- c) R₈₇, R₈₈ und R₈₉ einen Rest der Formel XI -CH₂-R darstellen, und R₉₀ unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl, R₄₅-O- oder Halogen bedeutet, wobei R und R₄₅ die voranstehenden Bedeutungen haben. Für R und R₄₅ gelten die voranstehenden Bevorzugungen.

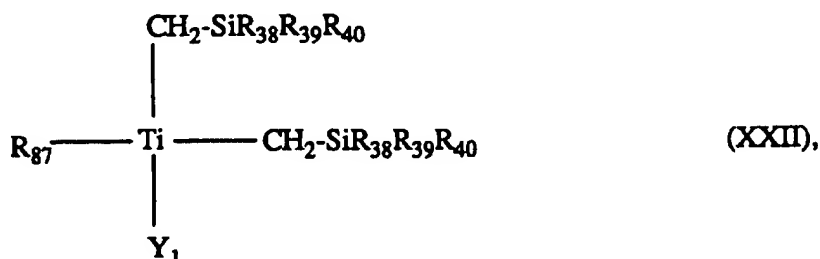
Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Titan(IV)verbindungen der Formeln XXIa oder XXIb verwendet,



worin

R_v H, -C(CH₃)₃, -C(CH₃)₂-C₆H₅, -C₆H₅ oder -Si(C₁-C₄-Alkyl)₃ darstellt, und R₈₇ und R₈₈ unabhängig voneinander F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellen. Das Alkoxy stellt besonders bevorzugt verzweigtes Alkoxy dar, das gegebenenfalls mit F teilweise oder vollständig substituiert ist, zum Beispiel i-Propyloxy, i- und t-Butyloxy, Hexafluorpropyloxy und Nonafluorpropyloxy.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Titan(IV)verbindungen ein an das Titan gebundenes Halogenatom, besonders Cl oder Br, wenn in der Gruppe -CH₂-R der Rest R für -SiR₃₈R₃₉R₄₀ steht. Ganz besonders bevorzugt sind dann die Verbindungen der Formel XXII,



worin

Y₁ für F, Cl oder Br steht,

R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten; und

R₈₇ die Gruppe -CH₂-SiR₃₈R₃₉R₄₀, F, Cl, Br, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes lineares oder besonders verzweigtes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyloxy oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt. R₃₈, R₃₉ und R₄₀ bedeuten bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, und R₈₇ stellt bevorzugt Cl, unsubstituiertes oder mit Fluor substituiertes C₃- oder C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl dar.

Einige Beispiele für Titan(IV)verbindungen sind [Cp bedeutet Cyclopentadienyl]:

Ti[CH₂Si(CH₃)₃]₄, Ti[OCH(CF₃)₂][(CH₂Si(CH₃)₃)]₂, CpTi[(CH₂C(CH₃)₂-C₆H₅)]₂Cl, CpTi[(CH₂-C₆H₅)]₃, TiCl₂[CH₂Si(CH₃)₃]₂, [OCH(CF₃)₂]Ti[(CH₂-C₆H₅)]₃, CpBrTi[(CH₂C(CH₃)₂-C₆H₅)]₂, CpTi[2,6-dimethylC₆H₃O)][(CH₂Si(CH₃)₃)]₂, Ti[OCH(CH₃)₂][(CH₂-C₆H₅)]₂, ClTi[OCH(CH₃)₂][(CH₂Si(CH₃)₃)]₂, CpTi[OCH(CF₃)₂][(CH₂-C₆H₅)]₂, CpTi(Methyl)₃, CpTi(Methyl)₂[OCH(CH₃)₂], Ti[CH₂Si(CH₃)₃]₂Br₂, Ti(2,6-Dimethylphenyloxy)₂(CH₃)₂, Cp₂Ti(CH₃)₂, Ti[CH₂Si(CH₃)₃]₃[OCH(CH₃)] und Ti(2,6-Diisopropylphenyloxy)₂(CH₃)₂.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Titan(IV)verbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden über Grignardreaktionen oder andere bekannte Substitutionsreaktionen herstellbar [siehe Clauss, K., Bestian, H., Justus Liebigs Ann. Chem. 654:8-19 (1962)].

6. Andere geeignete photokatalytisch aktive Verbindungen sind Ruthenium- oder Osmiumverbindungen, die mindestens eine Phosphingruppe, mindestens einen photolabilen Liganden, und gegebenenfalls Neutralliganden an das Metallatom gebunden enthalten, wobei insgesamt 2 bis 5 Liganden gebunden sind, und die Säureanionen zum Ladungsausgleich enthalten. Insgesamt bedeutet im Rahmen der Erfindung die Summe der Phosphingruppen, photolabilen Liganden und Neutralliganden. Die Neutralliganden werden auch als nicht-photolabile Liganden bezeichnet. Insgesamt sind bevorzugt 2 bis 4, und besonders bevorzugt 2 oder 3 Liganden gebunden.

Die Osmiumverbindungen sind auch thermisch wirksame Katalysatoren. Auch die Rutheniumverbindungen sind thermische Katalysatoren, wenn die Phosphingruppe keine linearen Alkyl- oder Alkoxygruppen enthält, sondern raumerfüllende Gruppen, zum Beispiel sekundäre und tertiäre Alkyl- oder Alkoxygruppen (i-Propyl, i- und t-Butyl), oder Cycloalkylgruppen, oder unsubstituierte oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy substituierte Phenylgruppen oder Phenyloxygruppen.

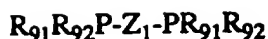
Bei der Phosphingruppe handelt es sich bevorzugt um tertiäre Phosphine mit 3 bis 40, bevorzugter 3 bis 30 und besonders bevorzugt 3 bis 24 C-Atomen.

Die übrigen Valenzen des Rutheniums und Osmiums sind bevorzugt mit thermostabilen Neutralliganden abgesättigt, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Die Zahl der Neutralliganden kann auch die stöchiometrisch mögliche Zahl überschreiten (Solvate).

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen kann ein Monophosphin ein bis dreimal und bevorzugt zwei oder dreimal, und ein Diphosphin einmal an das Metallatom gebunden sein. In den Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren sind bevorzugt 1 bis 2 photolabile Liganden gebunden. Die Phosphinliganden entsprechen bevorzugt den Formeln XXIII und XXIIIa,



(XXIII),



(XXIIIa),

worin R_{91} , R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_4 - C_{12} -Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{16} -Aralkyl darstellt; die Reste R_{91} und R_{92} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R_{93} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_{12} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

Bei den Resten R_{91} , R_{92} und R_{93} handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste.

Sofern R_{91} , R_{92} und R_{93} substituiert sind, handelt es sich bei den Substituenten bevorzugt um C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Halogen bedeutet bevorzugt Cl und besonders bevorzugt F. Beispiele für bevorzugte Substituenten sind Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy und Trifluormethyl. R_{91} , R_{92} und R_{93} sind bevorzugt mit 1 bis 3 Substituenten substituiert. Substituenten befinden sich bevorzugt in einer oder beiden Ortho- und/oder Metastellungen zum C-Atom der P-C-Bindung im Phosphin.

R_{91} , R_{92} und R_{93} kann als Alkyl linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome enthalten. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, die Isomeren von Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Bevorzugte Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyl.

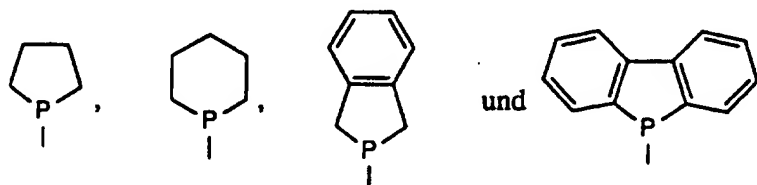
Bedeutet R_{91} , R_{92} und R_{93} Cycloalkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_5 - C_8 -Cycloalkyl, und besonders bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclobutyl,

Cycloheptyl, Cyclooctyl und besonders Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tris(trifluormethyl)cyclopentyl und -cyclohexyl.

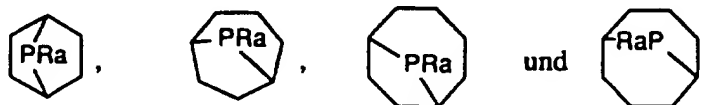
Bedeutet R_{91} , R_{92} und R_{93} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um C_6 - C_{12} -Aryl und besonders bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl. Beispiele für substituiertes Aryl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tris(trifluormethyl)phenyl.

Bedeutet R_{91} , R_{92} und R_{93} Aralkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_7 - C_{13} -Aralkyl, wobei die Alkylengruppe im Aralkyl bevorzugt Methylen darstellt. Besonders bevorzugt stellt das Aralkyl Benzyl dar. Beispiele für substituiertes Aralkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tris(trifluormethyl)benzyl.

Beispiele für an das P-Atom gebundenes, gegebenenfalls substituiertes beziehungsweise kondensiertes Tetra- oder Pentamethylen sind



Andere geeignete Phosphine sind mit einer =PRa-Gruppe überbrückte Cycloaliphate mit 6 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, zum Beispiel



worin Ra C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

Bei Z_1 als linearem oder verzweigtem Alkylen handelt es sich bevorzugt um 1,2-Alkylen oder 1,3-Alkylen mit vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, zum Beispiel um Ethylen, 1,2-

Propylen oder 1,2-Butylen.

Beispiele für Z_1 als Cycloalkylen sind 1,2- und 1,3-Cyclopentylen und 1,2- oder 1,3-Cyclohexylen. Beispiele für Z_1 als Heterocycloalkylen sind 1,2- und 1,3-Pyrrolidin, 1,2- und 1,3-Piperidin, und 1,2- und 1,3-Tetrahydrofuran.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel XXIII, worin R_{91} , R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl C_1 - C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl C_1 - C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Benzyl darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele für Phosphinliganden der Formel XXIII sind $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5CH_2)_3P$, $(C_5H_{11})_3P$, $(CH_3)_3P$, $(C_2H_5)_3P$, $(n-C_3H_7)_3P$, $(i-C_3H_7)_3P$, $(n-C_4H_9)_3P$, $(C_6H_5)_2HP$, $(C_6H_5CH_2)_2HP$, $(C_5H_{11})_2HP$, $(C_2H_5)_2HP$, $(n-C_3H_7)_2HP$, $(i-C_3H_7)_2HP$, $(n-C_4H_9)_2HP$, $(C_6H_5)H_2P$, $(n-C_4H_9)H_2P$, $(C_6H_5CH_2)H_2P$, $(C_5H_{11})H_2P$, $(CH_3)H_2P$, $(CH_3)_2HP$, $(C_2H_5)H_2P$, $(n-C_3H_7)H_2P$, $(i-C_3H_7)H_2P$, PH_3 (2-Methyl- C_6H_4) $_3P$, (3- CH_3 - C_6H_4) $_3P$, (4- C_2H_5 - C_6H_4) $_3P$, (4- CH_3 - C_6H_4) $_3P$, (2,4-Di- CH_3 - C_6H_3) $_3P$, (2,6-Di- CH_3 - C_6H_3) $_3P$, (2- C_2H_5 - C_6H_4) $_3P$, (3- C_2H_5 - C_6H_4) $_3P$, (2- $n-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (3- $n-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (4- $n-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (2- $i-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (3- $i-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (4- $i-C_3H_7$ - C_6H_4) $_3P$, (2- $n-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (3- $n-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (4- $n-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (2- $i-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (3- $i-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (4- $i-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (2- $t-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (3- $t-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (4- $t-C_4H_9$ - C_6H_4) $_3P$, (2- CH_3 -6- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$, (3- CH_3 -6- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$, (3- CH_3 -6- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$, (2,6-Di- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$, (2,3-Di- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$ und (2,4-Di- $t-C_4H_9$ - C_6H_3) $_3P$.

Als Liganden für die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen werden organische oder anorganische Verbindungen, Atome oder Ionen bezeichnet, die an ein Metallzentrum koordiniert sind.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von photolabilen Liganden und nicht-photolabilen Liganden (auch als stark koordinierende Liganden bezeichnet) sind zuvor genannt worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäss zu verwendenden Ru- und Os-Katalysatoren nur photolabile Liganden, Phosphingruppen und Anionen zum Ladungsausgleich. Ganz besonders bevorzugt sind die Katalysatoren, die eine Arengruppe als photolabilen Liganden, eine tertiäre Phosphingruppe und ein- oder zweiwertige An-

ionen zum Ladungsausgleich enthalten.

Geeignete Anionen von anorganischen oder organischen Säuren sind zum Beispiel Hydrid (H^\ominus), Halogenid (zum Beispiel F^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus und I^\ominus), das Anion einer Sauerstoffsäure, und BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus oder AsF_6^\ominus . Es ist zu erwähnen, dass das zuvor erwähnte Cyclopentadienyl Ligand und Anion ist.

Weitere geeignete Anionen sind $\text{C}_1\text{-C}_{12}^-$, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6^-$ und besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoholate}$, die insbesondere verzweigt sind, zum Beispiel der Formel $\text{R}_x\text{R}_y\text{R}_z\text{C-O}^\ominus$ entsprechen, worin R_x H oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$, R_y $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ und R_z $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ oder Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome von R_x , R_y und R_z 11 beträgt. Beispiele sind besonders i-Propyloxy und t-Butyloxy.

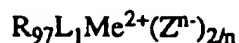
Andere geeignete Anionen sind $\text{C}_3\text{-C}_{18}^-$, bevorzugt $\text{C}_5\text{-C}_{14}^-$ und besonders bevorzugt $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Acetylide}$, die der Formel $\text{R}_w\text{-C}\equiv\text{C}^\ominus$ entsprechen können, worin R_w $\text{C}_1\text{-C}_{16}\text{-Alkyl}$, bevorzugt $\alpha\text{-verzweigtes C}_3\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, zum Beispiel der Formel $\text{R}_x\text{R}_y\text{R}_z\text{C-}$, bedeutet, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiertes Phenyl oder Benzyl darstellen. Einige Beispiele sind i-Propyl-, i- und t-Butyl-, Phenyl-, Benzyl-, 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-i-Propyl-, 2-i-Propyl-6-methyl-, 2-t-Butyl-, 2,6-Di-t-butyl- und 2-Methyl-6-t-butylphenylacetylid.

Die Bedeutungen und Bevorzugungen von Anionen von Sauerstoffsäuren sind zuvor genannt worden.

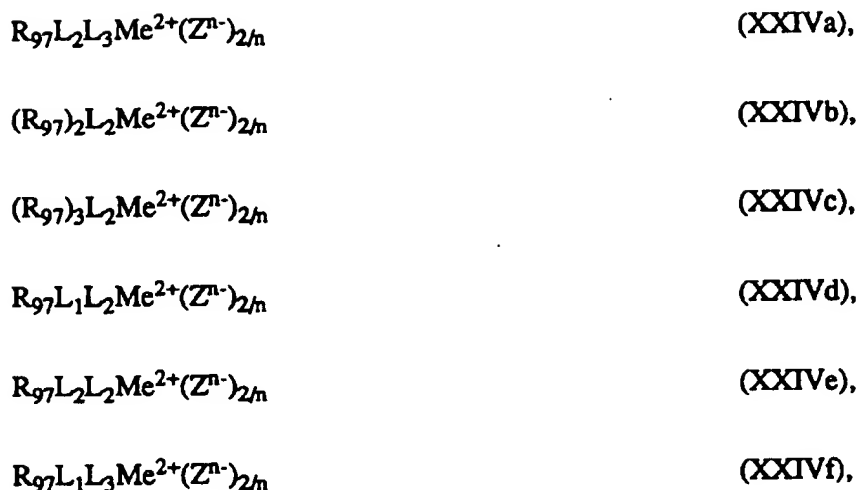
Besonders bevorzugt sind H^\ominus , F^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus , BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , $\text{CF}_3\text{SO}_3^\ominus$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 4-Methyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 2,6-Dimethyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 2,4,6-Trimethyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$ und 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$ sowie Cyclopentadienyl (Cp^\ominus).

Die Anzahl der nicht-photolabilen Liganden hängt von der Anzahl der Phosphingruppen, der Grösse der nicht-photolabilen Liganden und der Anzahl der photolabilen Liganden ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Ruthenium- und Osmiumverbindungen besonders bevorzugt einer der Formeln XXIV bis XXIVf



(XXIV),



worin

R_{97} ein tertiäres Phosphin der Formel XXIII oder XXIIIa ist;

Me für Ru oder Os steht;

n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht;

Z das Anion einer anorganischen oder organischen Säure ist;

(a) L_1 einen Aren- oder Heteroarenligenanden bedeutet;

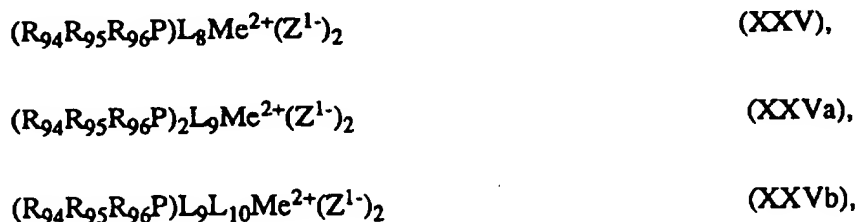
(b) L_2 einen von L_1 verschiedenen einwertigen photolabilen Liganden darstellt; und

(c) L_3 einen einwertigen nicht-photolabilen Liganden bedeutet.

Für R_{97} , L_8 , L_9 und L_{10} gelten die zuvor für die einzelnen Bedeutungen angegebenen Bevorzugungen.

In den Formeln XXIV bis XXIVf steht n bevorzugt für 1 oder 2 und ganz besonders für 1. Für R_{97} gelten die für die Phosphinliganden der Formel XXIII angegebenen Bevorzugungen, insbesondere handelt es sich um tertiäre Phosphine.

Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemässen Verfahren Ruthenium- und Osmiumverbindungen einer der Formeln XXV bis XXVf verwendet,





worin

Me für Ru oder Os steht;

Z in Formeln XXV bis XXVe H^\ominus , Cyclopentadienyl, Cl^\ominus , Br^\ominus , BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , $CF_3SO_3^\ominus$, $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 4-Methyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 3,5-Dimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 2,4,6-Trimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$ und 4- $CF_3-C_6H_5-SO_3^\ominus$ und in Formel XXVf H^\ominus , Cyclopentadienyl, BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , $CF_3SO_3^\ominus$, $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 4-Methyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 2,6-Dimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 2,4,6-Trimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$ oder 4- $CF_3-C_6H_5-SO_3^\ominus$ bedeutet;

R_{94} , R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl oder Phenyloxy oder Benzyloxy darstellen;

L_8 unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, -OH, -F oder Cl substituiertes C_6 - C_{16} -Aren oder C_5 - C_{16} -Heteroaren darstellt;

L_9 C_1 - C_6 -Alkyl-CN, Benzonitril oder Benzylnitril bedeutet; und

L_{10} H_2O oder C_1 - C_6 -Alkanol ist.

Bevorzugte Arene und Heteroarene sind Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Naphthalin, Biphenyl, Anthracen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Fluoranthren, Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, γ -Pyran, γ -Thiopyran, Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Cumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazine, Thianthren und Purin. Bevorzugtere Arene und Heteroarene sind Benzol, Naphthalin, Cumen, Thiophen und Benzthiophen. Ganz besonders bevorzugt ist das Aren Benzol oder ein mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Benzol wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Tertiärbutylbenzol oder Cumen und das Heteroaren ist bevorzugt Thiophen.

Wenn die Herstellung der Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren in Lösungsmitteln vorgenommen wird, die an ein Metallatom koordinieren können, wie zum Beispiel Alkanolen, so können sich solvatisierte Ru/Os-Kationkomplexe bilden, die im Rahmen der Verwendung gemäss der Erfindung mitumfasst werden.

Einige Beispiele für gemäss der Erfindung zu verwendende Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind [Tos ist gleich Tosylat]: $(C_6H_{11})_2HPRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Br_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})ClF$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3-C_6H_5)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(i\text{-}C_3H_7-C_6H_5)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Chrysen)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Biphenyl)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(Anthracen)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_{10}H_8)(Tos)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3-CN)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3-CN)(C_2H_5-OH)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3-CN)_2(PF_6)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3-CN)_2(Tos)_2$, $(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3-CN)_2(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3CN)Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3-CN)_2Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)(BF_4)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(BF_4)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(PF_6)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(C_2H_5OH)_2(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_5)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$ und $RuCl_2(p\text{-Cumen})[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2]$.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden (zum Beispiel MeX_3 oder $[MeAreX_2]_2$) und Reaktion mit Phosphenen und Ligandenbildnern herstellbar.

7. Weitere geeignete Einkomponenten-Katalysatoren sind zweiwertig-kationische Ruthenium- oder Osmiumverbindungen mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, handelt, mit der Massgabe, dass in Ruthenium-(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sind.

Die Ruthenium- und Osmiumverbindungen enthalten bevorzugt 2 oder 3 tertiäre

Phosphingruppen. Unter Phosphingruppen werden im Rahmen der Erfindung tertiäre Phosphine verstanden. Die Anzahl zusätzlicher nicht photolabiler Neutralliganden richtet sich zum einen nach der Anzahl der Phosphinliganden und zum anderen nach der Wertigkeit der Neutralliganden. Einbindige Neutralliganden sind bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäss zu verwendenden zweiwertig-kationischen Ruthenium- und Osmiumverbindungen 3 Phosphingruppen und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 3 Phosphingruppen, zwei einbindige oder einen zweibindigen nicht-photolabilen Neutralliganden und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 2 Phosphingruppen, einen monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden und ein einwertiges Anion zum Ladungsausgleich.

Die Bedeutungen und Bevorzugen von nicht-photolabilen Liganden (auch als stark koordinierende Liganden bezeichnet) sind zuvor genannt worden.

Unter sterisch anspruchsvollen Substituenten werden im Rahmen der Erfindung solche verstanden, die die Ruthenium- und Osmiumatome sterisch abschirmen. So wurde überraschend gefunden, dass lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphinliganden Rutheniumverbindungen ohne jede thermische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen ergeben. Es wurde auch beobachtet, dass bei Osmiumverbindungen überraschend lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphinliganden eine ausgezeichnete thermokatalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen; bevorzugt verwendet man aber auch für die Osmiumverbindungen Phosphinliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Es wurde ferner gefunden, dass die sterische Abschirmung von Triphenylphosphinliganden bei Ruthenium-dihalogeniden und Ruthenium-hydrid-halogeniden ungenügend ist und solche Katalysatoren nur eine mässige katalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen. Die katalytische Aktivität kann überraschend erheblich gesteigert werden, wenn die tertiären Phosphingruppen mit Alkyl oder Alkoxygruppen substituiertes Phenyl enthalten.

Die Bedeutungen und Bevorzugen von Phosphinliganden sind zuvor genannt worden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_{91} , R_{92} und R_{93} als Alkyl um α -verzweigtes Alkyl, zum Beispiel der Formel $-CR_bR_cR_d$, worin R_b H oder C_1 - C_{12} -Alkyl, R_c C_1 - C_{12} -Alkyl, und R_d C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder

C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome im Rest -CR_bR_cR_d 3 bis 18 beträgt.

Bei den verwendeten Osmiumverbindungen kann R₉₁, R₉₂ und R₉₃ auch lineares Alkyl mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen darstellen, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel XXIII, worin R₉₁, R₉₂ und R₉₃ unabhängig voneinander α-verzweigtes C₃-C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele für Phosphinliganden der Formel XXIII sind (C₆H₅)₃P, (C₅H₉)₃P, (C₆H₁₁)₃P, (i-C₃H₇)₃P, (i-C₄H₉)₃P, (t-C₄H₉)₃P, [C₂H₅-CH(CH₃)]₃P, [C₂H₅-C(CH₃)₂]₃P, (2-Methylphenyl)₃P, (2,3-Dimethylphenyl)₃P, (2,4-Dimethylphenyl)₃P, (2,6-Dimethylphenyl)₃P, (2-Methyl-4-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-3-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-5-i-propylphenyl)₃P, (2,4-Di-t-butylphenyl)₃P, (2-Methyl-6-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-3-t-butylphenyl)₃P, (2,5-Di-t-butylphenyl)₃P, (2-Methyl-4-t-butylphenyl)₃P, (2-Methyl-5-i-butylphenyl)₃P, (2,3-Di-t-butylphenyl)₃P und (2,6-Di-t-butylphenyl)₃P.

Beispiele und Bevorzugungen für geeignete Anionen sind zuvor genannt worden.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Ruthenium- und Osmiumverbindungen besonders bevorzugt den Formeln XXVI, XXVIa, XXVIb, XXVIc oder XXVIId



worin

Me für Ru oder Os steht;

Y_1 das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;

L_{11} ein Phosphin der Formel XXIII oder XXIIIa darstellt,

L_{12} einen Neutralliganden bedeutet;

L_{13} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt; und

L_{14} für CO steht.

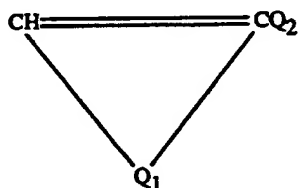
Für die einzelnen Bedeutungen von L_{11} , L_{12} , L_{13} und Y_1 gelten die voranstehenden Bezeichnungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel XXVI L_{12} für ein C_1 - C_4 -Alkanol, in Formel XXVIb Y_1 für Cl oder Br, in Formel XXVIc Y_1 für H, und in den Formeln XXVI bis XXVIc L_{11} für Tri-*i*-propylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin oder in den Phenylgruppen mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Triphenylphosphin.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden (zum Beispiel MeX_3 , $[Me(Diolefin)X_2]_2$ oder $[MeArenX_2]_2$ und Reaktion mit Phosphinen und Ligandenbildnern herstellbar.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich weitere offenkettige, gespannte cyclische und/oder gespannte polycyclische kondensierte und Metathesepolymerisate bildende Olefine enthalten, wobei diese Olefine bevorzugt noch weitere Doppelbindungen enthalten und zur Bildung von vernetzten Polymerisaten beitragen. Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität der Einkomponenten-Katalysatoren nicht beeinträchti-

gen. Solche Olefine und Cycloolefine sind in grosser Zahl bekannt und in einfacher Weise durch Diels-Alder Reaktionen von Cyclo Dienen und Cycloolefinen oder polycyclischen oder polycyclischen kondensierten Olefinen erhältlich. Diese Cycloolefine können zum Beispiel der Formel IIa entsprechen



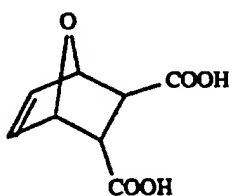
(IIa),

worin Q_1 und Q_2 die für Reste der Formel II angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der Bevorzugungen.

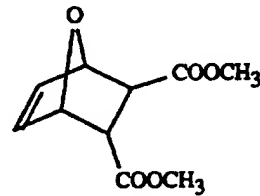
Einige bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel IIa sind Norbornen und Norbornenderivate. Spezifische Beispiele sind:



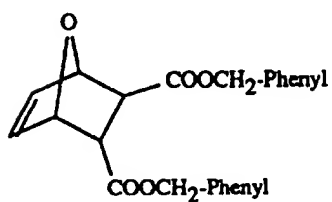
(25),



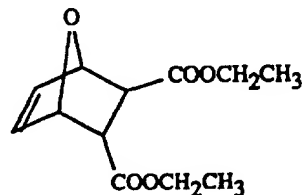
(26),



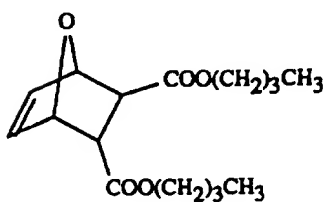
(27),



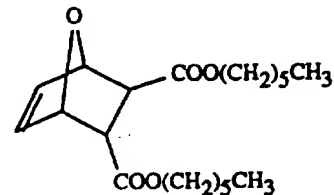
(28),



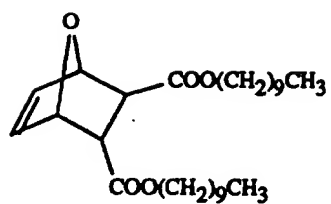
(29),



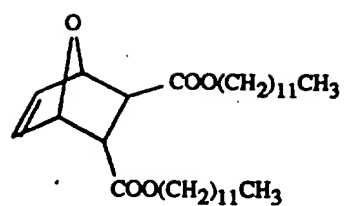
(30),



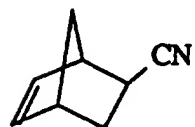
(31),



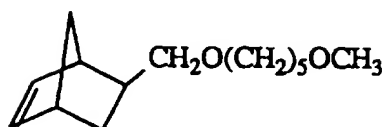
(32),



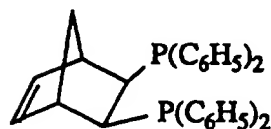
(33),



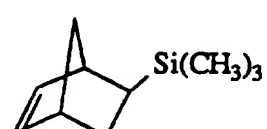
(34),



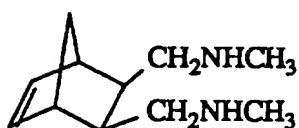
(35),



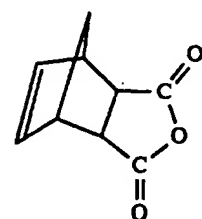
(36),



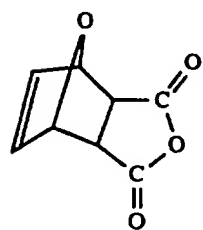
(37),



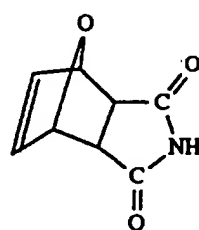
(38),



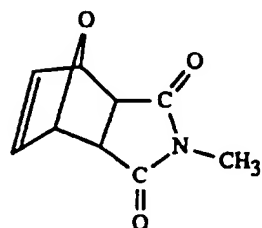
(39),



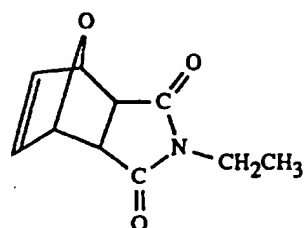
(40),



(41),

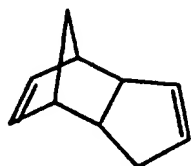


(42),

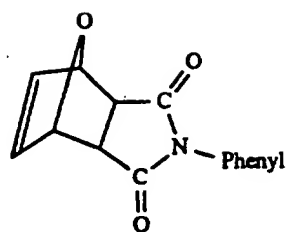


(43),

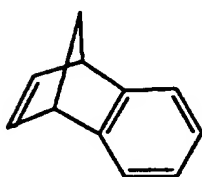
- 61 -



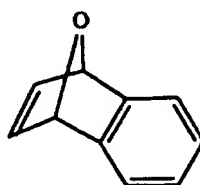
(44),



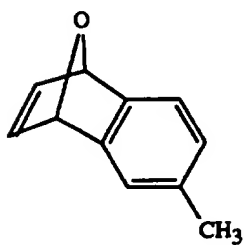
(45),



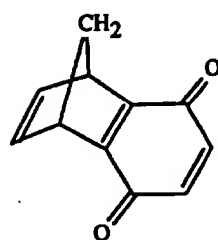
(46),



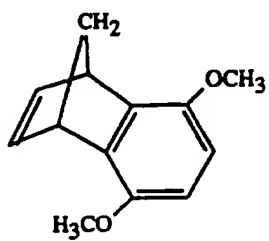
(47),



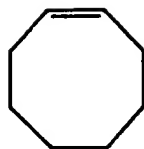
(48),



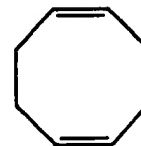
(49),



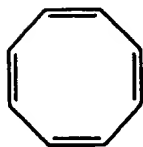
(50),



(51),



(52),



(53),



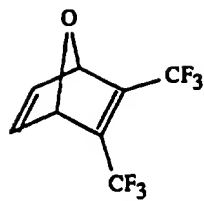
(54),



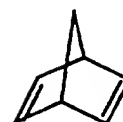
(55),



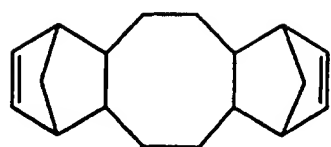
(56),



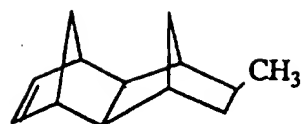
(57),



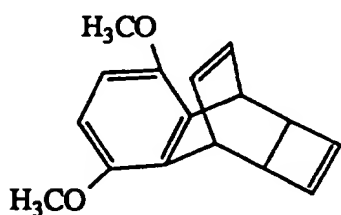
(58),



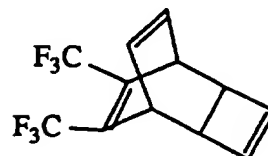
(59),



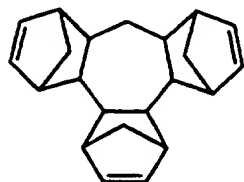
(60),



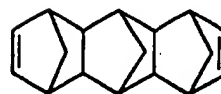
(61),



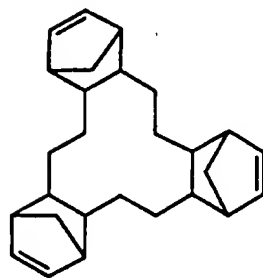
(62),



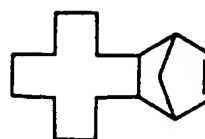
(63),



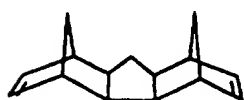
(64),



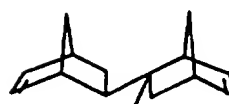
(65),



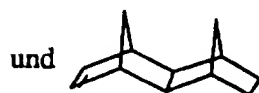
(66),



(67),



(68)



und

(69).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zusätzlich weitere nichtflüchtige offenkettige Comonomere enthalten, die mit den gespannten Cycloolefinen Copolymere bilden. Bei Mitverwendung von zum Beispiel Dienen können sich vernetzte Polymerisate bilden. Einige Beispiele für solche Comonomere sind olefinisch mono- oder di-ungesättigte Verbindungen wie Olefine und Diene aus der Gruppe Penten, Hexen, Hepten, Octen, Decen, Dodecylen, Acryl- und Methacrylsäure, deren Ester und Amide, Vinylether, Styrol, Butadien, Isopren und Chlorbutadien.

Die weiteren zur Metathesepolymerisation fähigen Olefine sind in der erfindungsgemässen Zusammensetzung zum Beispiel in einer Menge von bis zu 80 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 80 Gew. %, bevorzugter 0,5 bis 60 Gew. % und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew. % enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formel I und weiterer zur Metathesepolymerisation fähiger Olefine.

Katalytische Mengen bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, bevorzugter 0,01 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Mol-%, und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers. Auf Grund der hohen photokatalytischen Aktivität bei Phosphingruppen enthaltenden Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren sind in diesem Fall Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-% ganz besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Lösungsmittel enthalten, besonders wenn sie zur Herstellung von Beschichtungen verwendet werden.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind zum Beispiel protisch-polare und aprotische Lösungsmittel, die allein oder in Mischungen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind: Ether (Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykolmonomethyl- oder -dimethylether, Ethylenglykolmonoethyl- oder -diethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, Pivalolacton), Carbonsäureamide und Lactame (N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylhamstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid, γ -Butyrolactam, ϵ -Caprolactam, N-Methylpyrrolidon, N-Acetylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam), Sulfoxide (Dimethylsulfoxid), Sulfone (Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Trimethylsulfon, Tetramethylsulfon), tertiäre Amine (N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Petrolether, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol oder substituierte Benzole (Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol, Xylol) und Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Phenylacetonitril). Bevorzugte Lösungsmittel sind aprotische polare und unpolare Lösungsmittel.

Die Wahl der Lösungsmittel richtet sich hauptsächlich nach den Eigenschaften der Einkomponenten-Katalysatoren, die durch die verwendeten Lösungsmittel nicht deaktiviert werden dürfen. Ruthenium- und Osmiumkatalysatoren können zusammen mit polaren protischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Wasser oder Alkanolen verwendet werden. Diese Katalysatoren sind auch luft-, sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindlich, und entsprechende vernetzbare Zusammensetzungen können ohne besondere Schutzvorkehrungen verarbeitet werden. Bei den anderen Einkomponenten-Katalysatoren empfiehlt sich der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die Zusammensetzungen sind lagerstabil, wobei wegen der Lichtempfindlichkeit eine Lagerung im Dunkeln zu empfehlen ist.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Formulierungshilfsstoffe enthalten. Bekannte Hilfsstoffe sind Antistatika, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, viskositätserhöhende Mittel und Entformungshilfsmittel. Die Füllstoffe können in überraschend hohen Anteilen zugegen sein, ohne die Polymerisation nachteilig zu beeinflussen, zum Beispiel in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Füllstoffe und Verstärkerfüllstoffe zur Verbesserung der optischen, physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sind in grosser Vielzahl bekannt geworden. Einige Beispiele sind Glas und Quarz in Form von Pulvern, Kugeln und Fasern, Metall- und Halbmetalloxide, Carbonate wie $MgCO_3$, $CaCO_3$, Dolomit, Metallsulfate wie Gips und Schwerspat, natürliche und synthetische Silikate wie Talk, Zeolithe, Wollastonit, Feldspate, Tonerden wie Chinaclay, Gesteinsmehle, Whisker, Carbonfasern, Kunststofffasern oder -pulver und Russ. Viskositätserhöhende Mittel sind insbesondere Metathesepolymerisate, die olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen und bei der Polymerisation in das Polymer eingebaut werden können. Solche Metathesepolymerisate sind bekannt und zum Beispiel unter dem Handelsnamen Vestenamere[®] käuflich. Andere viskositätserhöhende Mittel sind Polybutadien, Polyisopren oder Polychlorbutadien, sowie Copolymere von Butadien, Isopren und Chloropren mit Olefinen. Die viskositätserhöhenden Mittel können in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% enthalten sein bezogen auf die Zusammensetzung. Bei der Verwendung von Füllstoffen ist es zweckmässig, die optische Transparenz für die Polymerisation zu erhalten oder die Polymerisation in dünnen Schichten durchzuführen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Poly-

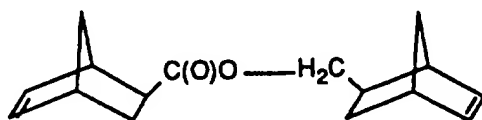
merisate durch Metathesepolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung aus

(a) mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und
(b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält,

(c) durch Erwärmen polymerisiert,

(d) durch Bestrahlung polymerisiert,

(e) durch Erwärmung und Bestrahlung polymerisiert,

(f) durch kurzzeitige Erwärmung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Bestrahlung beendet, oder

(g) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

Erwärmen kann eine Temperatur von 50 bis 300°C, bevorzugt 60 bis 250°C, besonders bevorzugt 60 bis 200°C, und insbesondere bevorzugt 60 bis 150°C bedeuten. Die Polymerisationszeiten hängen im wesentlichen von der Katalysatoraktivität ab und die Zeiten können von Minuten bis zu mehreren Stunden reichen.

Es ist beim erfindungsgemässen Verfahren nicht notwendig, die Bestrahlung der Reaktionsmischung über die gesamte Reaktionsdauer aufrechtzuerhalten. Ist die Polymerisation einmal photochemisch initiiert, erfolgt der weitere Reaktionsverlauf selbst im Dunkeln

selbstständig. Vorteilhafterweise wird die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge im Bereich von 50 nm bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 200 nm bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt im UV-Bereich durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer ist von der Art der Lichtquelle abhängig. Als Bestrahlungsquellen eignen sich zum Beispiel die Sonne, Laser-, Röntgen- und besonders UV-Strahlungsquellen. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß UV-Laser oder UV-Lampen eingesetzt. Die Bestrahlung des Katalysators kann sowohl vor, während, als auch nach der Monomerezugabe erfolgen.

Geeignete Bestrahlungszeiten sind von einer Sekunden bis zu mehreren Stunden, insbesondere Minuten bis zu Stunden. Die Reihenfolge der Zugabe von Monomeren und Katalysator ist unkritisch. Das Monomer kann sowohl vorgelegt als auch nach Einbringen des Katalysators zugegeben werden. Ebenso kann der Katalysator vorbestrahlt und anschließend das Monomer zugegeben werden. Ferner kann auch die Katalysator und Monomer enthaltende Lösung bestrahlt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Bestrahlung bevorzugt bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung dient der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die verwendeten Katalysatoren initiieren nur in Ausnahmefällen bei den gewählten Temperaturen für sich eine thermische Metathesepolymerisation unter Vernetzung. Bei den zur Reaktionsbeschleunigung gewählten Temperaturen findet daher überwiegend eine Photopolymerisation statt. Es ist aber zu erwähnen, dass die Katalysatoren durch ausreichende Bestrahlung in thermoaktive Katalysatoren umgewandelt werden können.

Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Bestrahlung bevorzugt bei Temperaturen von -20 bis +110 °C, besonders bevorzugt 20 bis 80 °C durchgeführt.

Die Bestrahlungsdauer hängt im wesentlichen von der gewünschten Reaktionsführung ab. Eine kurzzeitige Bestrahlung wird zum Beispiel dann gewählt, wenn man die Polymerisation nur durch Bestrahlung initiieren und durch Erhitzen beenden will. Kurzzeitig kann eine Bestrahlungszeit bis zu 60 Sekunden, bevorzugt 5 bis 60 Sekunden und besonders bevorzugt 10 bis 40 Sekunden bedeuten. Eine längere Bestrahlungszeit wird zum Beispiel dann gewählt, wenn man die Polymerisation überwiegend unter Bestrahlung durchführen und die endgültige Polymerisation nur durch Nachtempern beenden will.

Ein ganz besonderer und überraschender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens be-

steht darin, dass die verwendeten Einkomponenten-Katalysatoren nach der Bestrahlung als thermische Katalysatoren wirken. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Polymerisation nach einer kurzen Bestrahlungszeit durch Wärmezufuhr fortzusetzen und zu beenden, was in verschiedenen Bereichen der Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen wirtschaftliche und technische Vorteile bietet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzte Metathesepolymerisate aus mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und gegebenenfalls weiteren zur Metathesepolymerisation befähigten Monomeren, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Werkstoffe zur spanabhebenden Herstellung von Formkörpern oder direkt Formkörper aller Art, sowie Beschichtungen und Reliefabbildungen hergestellt werden.

Je nach verwendetem Monomer können die erfindungsgemässen Polymere sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Sauerstoffpermeabilität, tiefe Dielektrizitätskonstanten, gute Wärmestabilität und geringe Wasserabsorption aus. Andere haben hervorragende optische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Transparenz und niedrige Brechungsindices. Ferner ist insbesondere der geringe Schrumpf hervorzuheben. Daher können sie in sehr unterschiedlichen technischen Gebieten Verwendung finden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zeichnen sich als Schichten auf den Oberflächen von Trägermaterialien durch eine hohe Haftfestigkeit aus. Ferner zeichnen sich die beschichteten Materialien durch eine sehr hohe Oberflächenglätte und -glanz aus. Unter den guten mechanischen Eigenschaften ist insbesondere der geringe Schrumpf und die hohe Schlagzähigkeit hervorzuheben, aber auch die thermische Beständigkeit. Ferner ist die leichte Entformbarkeit bei der Verarbeitung in Formen und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit zu erwähnen.

Diese Polymeren eignen sich zur Herstellung von medizinischen Geräten, Implantaten oder Kontaktlinsen; zur Herstellung von elektronischen Bauteilen; als Bindemittel für Lacke; als photohärtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (zum Beispiel Teflon, Polyethylen und Polypropylen), sowie als photopolymerisierbare Zusammensetzung in der Stereolithographie. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Lacken durch Photopolymerisation verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders zur Herstellung von Schutzschichten und Reliefabbildungen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien oder Reliefabbildungen auf Trägermaterialien, bei dem man eine erfindungsgemässe Zusammensetzung und gegebenenfalls Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, zum Beispiel durch Tauch-, Streich-, Giess-, Walz-, Rakel- oder Schleudergießverfahren, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation bestrahlt oder erwärmt, oder die Schicht durch eine Photomaske bestrahlt und anschließend die nichtbestrahlten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt. Danach kann sich noch eine Temperung anschliessen. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert oder geschützt werden, oder es können zum Beispiel gedruckte Schaltungen, Druckplatten oder Druckwalzen hergestellt werden. Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch als Lötstopplacke eingesetzt werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Herstellung von Siebdruckmasken, die Verwendung als strahlungshärtbare Druckfarben für den Offset-, Sieb- und Flexodruck.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein beschichtetes Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Substrat eine Schicht aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung aufgebracht ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein beschichtetes Substrat mit einer gehärteten Schicht aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung. Die ausserordentlich hohe Haftfestigkeit der Schichten sogar auf Metalloberflächen ist besonders hervorzuheben, selbst wenn es sich um reine Kohlenwasserstoffpolymerisate handelt.

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise solche aus Glas, Mineralien, Keramiken, Kunststoffen, Holz, Halbmetallen, Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden. Die Schichtdicken richten sich im wesentlichen nach der gewünschten Verwendung und können z.B. 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt 0,5 bis 500 μm , besonders bevorzugt 1 bis 100 μm betragen. Die beschichteten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aus.

Die Herstellung der erfindungsgemässen beschichteten Materialien kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessverfahren wie Vorhanggiessen oder Schleudergiessen erfolgen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich auch zur Herstellung von gummiartigen oder thermoplastischen Polymerisaten, die noch weiter vernetzt werden können, wenn sie reaktive Gruppen wie zum Beispiel (Meth)Acrylat- oder Epoxidgruppen enthalten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch als thermisch oder mittels Strahlung härtbare Klebstoffe zur festen Verbindung von unterschiedlichsten Materialien verwendet werden, wobei hervorragende Schälhaftigkeiten erzielt werden können.

Die erfindungsgemässen Polymerisate zeichnen sich neben den hohen Haftfestigkeiten, der hervorragenden Verarbeitbarkeit, den guten Oberflächeneigenschaften (Glätte, Glanz), der hohen Vernetzungsdichte und der Beständigkeit gegen Lösungsmittel und andere Flüssigkeiten besonders noch durch sehr gute physikalisch-mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Temperaturbeständigkeit, Bruch- und Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit und hervorragende elektrische Eigenschaften wie zum Beispiel niedrige Oberflächenspannungen und -ladungen (sehr niedrige ϵ - und $\tan \delta$ -Werte) aus. Ferner sind die hohe Sauerstoffpermeabilität und die geringe Wasseraufnahme zu erwähnen. Nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaute Polymere sind ökologisch besonders wertvoll, da sie zum Beispiel durch Pyrolyse vollständig recycelt werden können.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Biscycloolefinen

Beispiel A1: Herstellung von Verbindung Nr. 0 (siehe EP 287,762)

70 g (0,86 mol) 1,5-Hexadien und 56 g (0,42 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 80 bis 110°C und 0,28 bis 0,30 mbar erhält man 32,6 g (36%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,525$.

Elementaranalyse: berechnet C 89,65; H 10,35;
gefunden C 89,72; H 10,13.

Beispiel A2: Herstellung von Verbindung Nr. 2

35 g (0,32 mol) 1,7-Octadien und 28 g (0,21 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 100°C und 0,21 mbar erhält man 6,7 g (13%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,516$.

Elementaranalyse: berechnet C 89,19; H 10,81;
gefunden C 89,50; H 10,60.

Beispiel A3: Herstellung von Verbindung Nr. 3

34,6 g (0,25 mol) 1,5-Decadien und 33,1 g (0,25 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 80 bis 100°C und 0,24 mbar erhält man 11,4 g (17%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,504$, die bei Raumtemperatur fest wird.

Elementaranalyse: berechnet C 88,82; H 11,18;
gefunden C 88,62; H 11,18.

Beispiel A4: Herstellung von Verbindung Nr. 20

99,7 g (0,40 mol) Cyanursäuretriallylester und 79,3 g (0,6 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man 160 g (89,4%) eines bräunlichen harzartigen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von von 50°C, der in Toluol und Chloroform löslich ist.

Elementaranalyse: berechnet C 72,46; H 7,43; N 9,39.
gefunden C 72,21; H 7,52; N 9,32.

A') Herstellung von Comonomeren

Beispiel A'1: Herstellung von Verbindung Nr. 59

100 g (0,92 mol) 1,5-Cyclooctadien und 200 g (1,51 mol) Dicyclopentadien werden zusammen mit 0,4 g Hydrchinonmonomethylether in einem Autoklaven gemischt und 3 h

auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 110°C und 4,6 mbar erhält man 73,5 g (33%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,534$. MS: $M^+ = 240$.

Elementaranalyse: berechnet C 89,92; H 10,08;
gefunden C 90,11; H 9,04.

Beispiel A'2: Herstellung von Verbindung Nr. 65

64,9 g (0,40 mol) 1,5,9-Cyclododecatrien und 79,3 g (0,60 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 50 bis 60°C und 0,04 mbar erhält man 22,6 g (16%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,541$. MS: $M^+ = 360$.

Elementaranalyse: berechnet C 89,94; H 10,06;
gefunden C 89,96; H 9,90.

Beispiel A'3: Herstellung von Verbindung Nr. 63

92,1 g (1,00 mol) Cycloheptatrien und 198,3 g (1,50 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 75°C und 0,12 mbar erhält man 80,6 g (28%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,542$. MS: $M^+ = 290$.

Elementaranalyse: berechnet C 90,98; H 9,02;
gefunden C 90,71; H 9,31.

Beispiel A'4: Herstellung von Verbindung Nr. 64

100 g (1,09 mol) Norbornadien und 50 g (0,38 mol) Dicyclopentadien werden zusammen mit 0,2 g Hydrochinonmonomethylether in einem Autoklaven gemischt und 3 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 35°C und 0,25 mbar erhält man 25,0 g (29%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,532$. MS: $M^+ = 224$.

Elementaranalyse: berechnet C 91,01; H 8,99;
gefunden C 90,94; H 9,01.

Beispiel A'5: Herstellung von Verbindung Nr. 66

80,2 g (0,50 mol) Cyclododecen und 33,05 g (0,25 mol) Dicyclopentadien werden in einem Autoklaven gemischt und 8 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung im Vakuum destilliert. Bei 61°C und 0,12 mbar erhält man 8,10 g (7%) Produkt als farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1,528$. MS: $M^+ = 232$.

Elementaranalyse: berechnet C 87,86; H 12,14;
gefunden C 87,98; H 11,72.

Beispiel A'6: Herstellung von Verbindung Nr. 68

104,25 g (1,5 mol) Isopren (98 %), 208,7 g (1,5 mol) Dicyclopentadien (95 %) und 1,0 g tert-Butyl-brenzkatechin werden gemischt und im Autoklaven unter Rühren 8 h auf 200°C unter N₂ erhitzt. Nach dem Abkühlen destilliert man die halb feste Masse im Hochvakuum. Siedepunkt: 60°C (0,07 mbar). Ausbeute: 202,4 g (67,4 %). $n_D^{20} = 1,53$

Elementaranalyse: berechnet C 89,94; H 10,06
gefunden C 89,85; H 10,08

Beispiel A'7: Herstellung von Verbindung Nr. 69

139,2 g (1,0 mol) Dicyclopentadien (95 %), 194,2 g (2,0 mol) 2-Norbornen (97 %) und 3,0 g tert-Butyl-brenzkatechin werden gemischt und im Autoklaven unter Rühren 2 h auf 230°C unter N₂ erhitzt. Nach dem Abkühlen destilliert man die halb feste Masse im Hochvakuum. Siedepunkt: 65°C (0,065 mbar). Ausbeute: 69,0 g (21,5 %). $n_D^{20} = 1,54$

Elementaranalyse: berechnet C 89,93; H 10,07
gefunden C 90,07; H 9,88

B) Herstellung von vernetzten Polymerisaten.

Als Katalysatoren werden verwendet:

- A) $W(=NC_6H_5)[OC(CH_3)_3][CH_2Si((CH_3)_3)_2Cl]$
- B) $W(=NC_6H_5)[OCCH_3(CF_3)_2][CH_2Si((CH_3)_3)_2]$
- C) $RuCl_2(p\text{-Cumen})P(C_6H_{11})_3$

Beispiel B1:

Die Verbindung gemäss Beispiel A1 wird mit 0,7 Gew.-% des Katalysators A vermischt und die Mischung in eine Glasform gegossen. Dann wird 30 Minuten bei Raumtemperatur in einem UV-Ofen bestrahlt (4 Röhren mit 100 W Leistung), und dann 1 h bei 80°C thermisch polymerisiert. Man erhält eine formstabile Platte, T_g 75°C (bestimmt mittels Differential Scanning Calometrie). Das Polymer quillt in Toluol, ohne sich zu lösen. Der niedrige Quellungsgrad von 44% weist auf eine hohe Vernetzungsdichte hin.

Beispiel B2:

Die Mischung gemäss Beispiel B1 wird nur mit einer 200 W Quecksilbermitteldruckdampfampe bestrahlt. Man erhält eine formstabile Platte, T_g 60°C. Der Quellungsgrad in

Toluol beträgt 54%.

Beispiel B3:

Es wird wie in Beispiel B1 verfahren, aber mit 1 Gew.-% Katalysator und einer zusätzlichen thermischen Nachhärtung bei 100°C während 30 Minuten. Man erhält eine formstabile Platte mit einer Dichte von 1,06 g/cm³, einer T_g von 125°C und einem Elastizitätsmodul von 2210 N/mm². Die Shore D Härte beträgt 85 und der Quellungsgrad in Toluol ist 54%.

Beispiel B4:

Die Verbindung gemäss Beispiel A1 wird mit 1 Gew.-% Katalysator B vermischt und in eine Glasform gegossen. Man bestrahlt 2 h bei Raumtemperatur in einem UV-Ofen gemäss Beispiel B1, und polymerisiert dann 30 Minuten bei 80°C, 30 Minuten bei 100°C und 30 Minuten bei 120°C. Man erhält eine formstabile Platte mit einer Dichte von 1,06 g/cm³, einer T_g von 125°C und einem Elastizitätsmodul von 2390 N/mm². Die maximale Spannung beträgt 40,4 N/mm², die maximale Dehnung ist 2,0% und die Schlagzähigkeit (nach Charpy) beträgt 8,9 kJ/m². Der Quellungsgrad in Toluol beträgt 2000%.

Beispiele B5 bis B13:

Die gemäss Beispiel hergestellte Monomer wird mit 0,5 Gew.-% Katalysator C vermischt und in eine Glasform gegossen. Man härtet thermisch 1 h bei 60°C, 1 h bei 80°C, 1 h bei 100°C und 2 h bei 120°C. Die Nachhärtung erfolgt 2 h bei 150°C. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate.

Beispiel	Monomer	T _g	Quellung	T _g *	Quellung*
B5	A1	104	34	117	16
B6	A2	100	28	120	9
B7	A3	1	180	8	172
B8	A'1	122	85	143	76
B9	A'3	-	45	15	44
B10	A'4	111	55	118	52
B11	A'5	117	88	124	87
B12	A'6	22	53	29	53
B13	A'7	135	81	156	90

T_g: °C; Quellung: in Toluol; *: nach Nachhärtung

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verbindungen der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, mit Ausnahme von 1,2-Bisnorbornenyl-ethan und Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester.

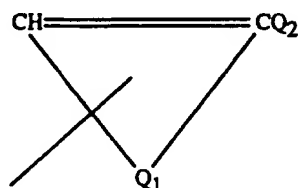
2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme handelt, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten können.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen cyclischen Ringe 3 bis 16 Ringglieder enthalten.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 12 Ringglieder enthalten.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 8 Ringglieder enthalten.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht



(II),

worin

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der

-CH=CQ₂-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R₄ und R₁₃ unabhängig C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl bedeuten;

R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₃-C₈-Cycloalkyl substituiert sind;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q₂ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, -CN oder R₁₁-X₂- darstellt;

R₁₁ C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt; wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, $-NO_2$, $-CN$ oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe $-O$ -, $-S$ -, $-NR_9$ - und $-N=$ ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II Q_2 Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II der alicyclische Ring, den Q_1 zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe bildet, 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handelt.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, das zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, $=O$, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-(O)_u$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q_1 mit $-CO-O-CO$ - oder $-CO-NR_5-CO$ - substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si$ -, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_{13} - X_1 - substituiert sind;

X und X_1 unabhängig voneinander für $-O$ -, $-S$ -, $-CO$ -, $-SO$ -, $-SO_2$ -, $-O-C(O)$ -, $-C(O)-O$ -, $-C(O)-NR_5$ -, $-NR_{10}-C(O)$ -, $-SO_2-O$ - oder $-O-SO_2$ - stehen; und

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen;

R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,

wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiert sind;

R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, -CN oder R_{11} - X_2 - bedeutet;

R_{11} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl darstellt;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und R_9 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, $R_1R_2R_3Si$ -, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein aromatischer oder hetero-

aromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;

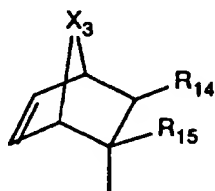
X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; und

Q₂ Wasserstoff bedeutet.

11. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, Cyclooctadienyl und Norbornenyl oder Norbornenyl-derivate handelt.

12. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um einen Rest der Formel III



(III),

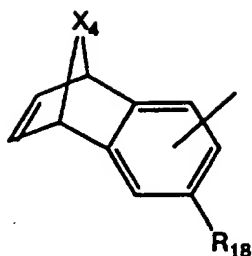
worin

X₃ -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel IV handelt



(IV),

worin

X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten.

13. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem

Cycloolefinrest der Formel II um Norbornenyl der Formel



handelt.

14. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht.

15. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

16. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für die Zahlen 2 oder 3 steht.

17. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I B eine n-wertige Brückengruppe bedeutet.

18. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel V entspricht



(V),

worin

X_5 und X_6 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-O-$, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{C(O)O-}$, $-\text{O(O)C-}$, $-\text{CH}_2\text{-O(O)C-}$, $-\text{C(O)-NR}_{21}-$, $-\text{R}_{21}\text{N(O)C-}$, $-\text{NH-C(O)-NR}_{21}-$, $-\text{O-C(O)-NH-}$, $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)-NH-}$ oder $-\text{NH-C(O)-O-}$ bedeuten, und

R_{20} $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkylen, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylen oder $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -Aralkylen, oder Polyoxaalkylen mit 2 bis 12 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Alkylen darstellt, und

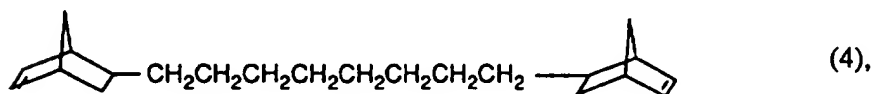
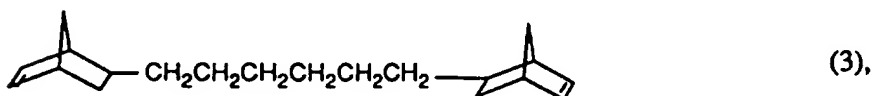
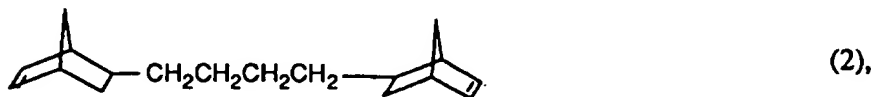
R_{21} H oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl ist.

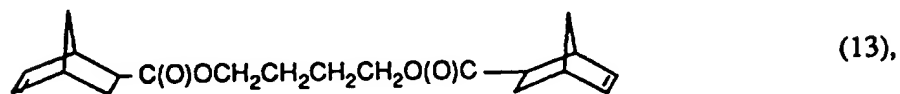
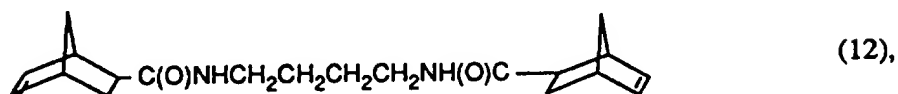
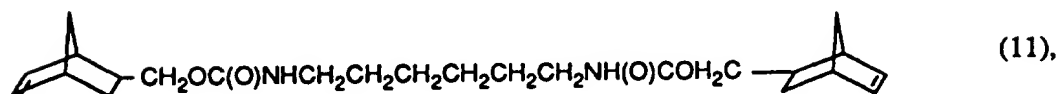
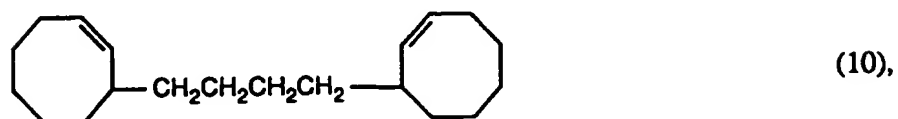
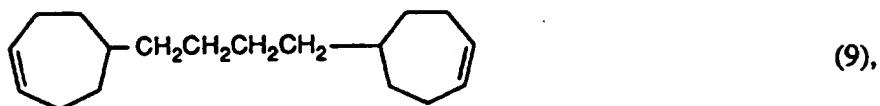
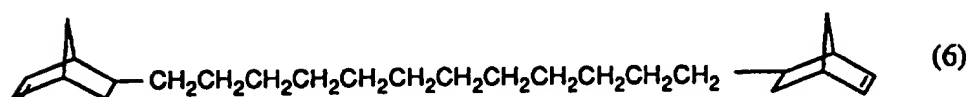
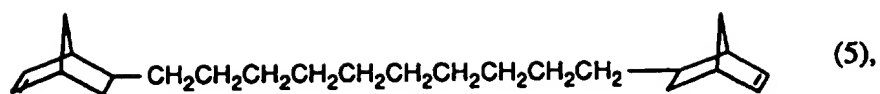
19. Verbindungen gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel V

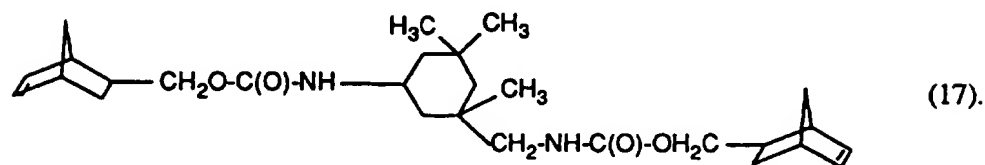
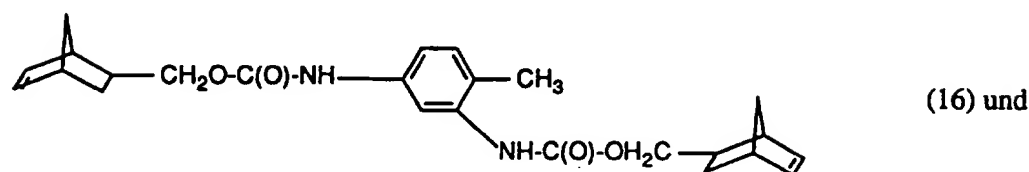
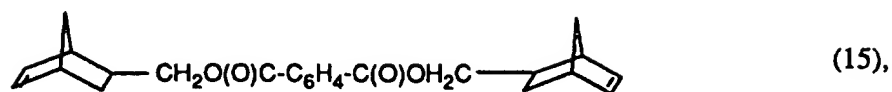
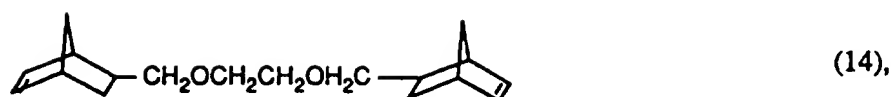
a) X_5 und X_6 für eine direkte Bindung und R_{20} für $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkylen oder

b) X_5 und X_6 für $-O-$, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{C(O)O-}$, $-\text{O(O)C-}$, $-\text{CH}_2\text{-O(O)C-}$, $-\text{C(O)-NR}_{21}-$, $-\text{O-C(O)-NH-}$ oder $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)-NH-}$ und R_{20} für $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Benzylen, oder $-\text{R}_{22}\text{-(O-R}_{22}\text{)}_x\text{-OR}_{22}-$ stehen, worin x eine Zahl von 2 bis 4 ist und R_{22} $-\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylen bedeutet.

20. Verbindungen gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt sind







21. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel VI entspricht,



worin

X_5 , X_6 und X_7 -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -R₂₁N-(O)C-, -NH-C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

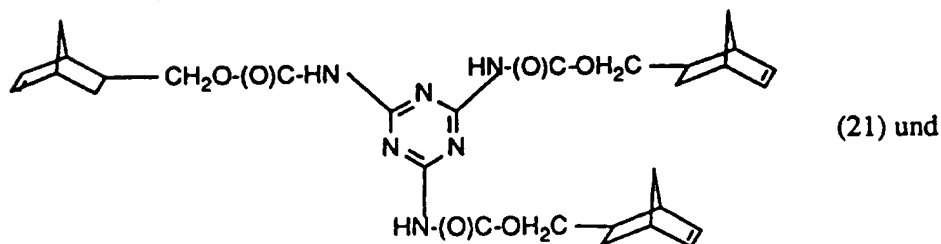
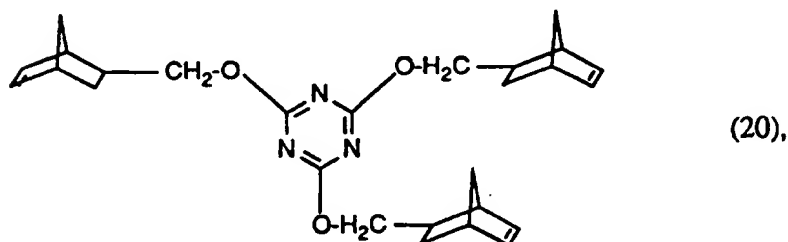
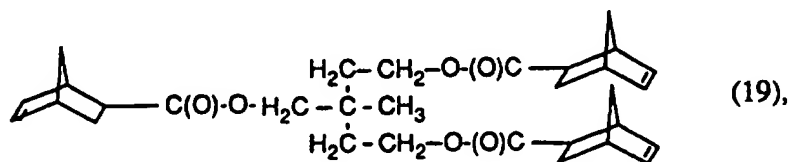
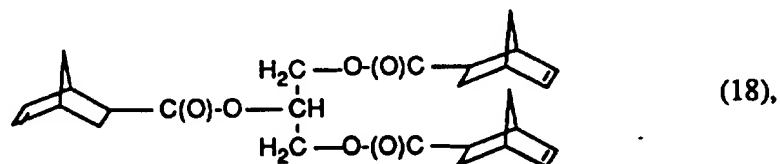
R_{23} einen dreiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen heteroaromati-

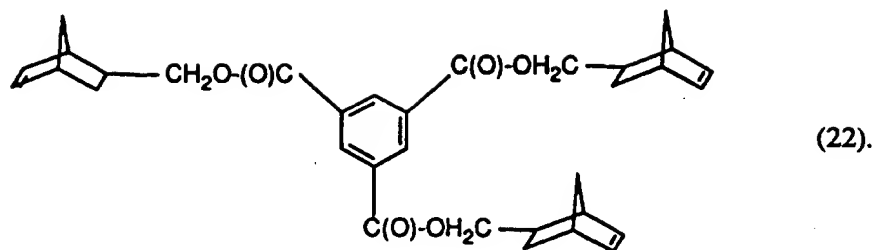
schen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und R_{21} H oder C_1 - C_6 -Alkyl ist.

22. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass X_5 , X_6 und X_7 -O-, - CH_2 -O-, -C(O)O-, -O(O)C-, - CH_2 -O(O)C-, -C(O)- NR_{21} -, - CH_2 -O-C(O)-NH- oder -O-C(O)-NH- darstellen.

23. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Reste R_{23} von Triolen; Cyanursäure; Triaminen; Tricarbonsäuren oder Triisocyanaten ableiten.

24. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt sind





25. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel VII entspricht,

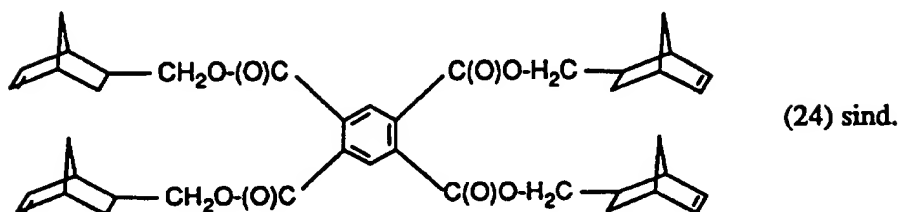
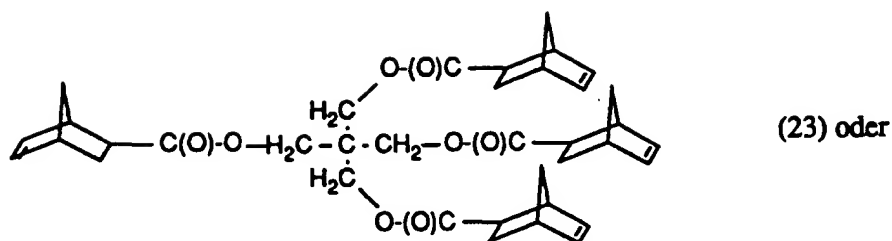


worin

X_5 , X_6 , X_7 und X_8 -C(O)O-, -CH₂-O(O)C- oder -C(O)-NR₂₁- bedeuten, und R_{24} einen vierwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und R_{21} H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

26. Verbindungen gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Reste R_{24} von Pentaerythrit, Pyromellithsäure oder 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäure ableiten.

27. Verbindungen gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie



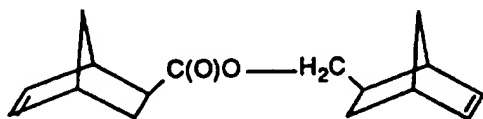
28. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel I nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten.

29. Zusammensetzung aus (a) mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und (b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Ein-

komponenten-Katalysator eine thermostabile Ruthenium- oder Osmiumverbindung enthält, die mindestens einen photolabilen an das Ruthenium- oder Osmiumatom gebundenen Liganden besitzt und deren restliche Koordinationsstellen mit nicht-photolabilen Liganden abgesättigt sind.

31. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen der Formel X entsprechen,



worin L_1 ein photolabiler Ligand und L_8 ein nicht-photolabiler Ligand sind, Me Ru oder Os bedeutet, Y_1 ein nicht-koordinierendes Anion bedeutet und x für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht.

32. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

33. Zusammensetzung gemäss Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die am Metall gebundenen gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen



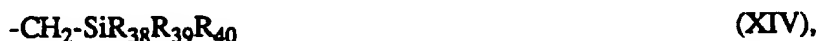
worin R H, $-CF_3$, $-SiR_{38}R_{39}R_{40}$, $-CR_{41}R_{42}R_{43}$, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl oder C_4 - C_{15} -Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten; und

R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{10} -Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} C_6 - C_{10} -Aryl oder C_4 - C_9 -Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiert ist.

34. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine thermostabile Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung handelt, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.

35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe der Formel XIV entspricht,

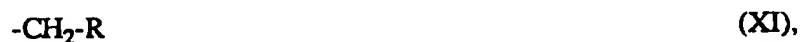


worin

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten.

36. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Niob(V)- oder Tantal(V)-verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

37. Zusammensetzung gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen,



worin R H , $-\text{CF}_3$, $-\text{SiR}_{38}\text{R}_{39}\text{R}_{40}$, $-\text{CR}_{41}\text{R}_{42}\text{R}_{43}$, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl oder C_4 - C_{15} -Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, und

R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{10} -Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} C_6 - C_{10} -Aryl oder C_4 - C_9 -Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiert ist.

38. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Titan(IV)verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

39. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen,



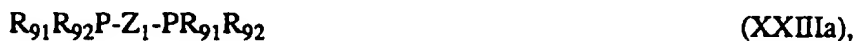
worin R H, $-\text{CF}_3$, $-\text{SiR}_{38}\text{R}_{39}\text{R}_{40}$, $-\text{CR}_{41}\text{R}_{42}\text{R}_{43}$, unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -Aryl oder $\text{C}_4\text{-C}_{15}$ -Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, und

R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy substituiert ist, oder R_{41} und R_{42} diese Bedeutung haben und R_{43} $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl oder $\text{C}_4\text{-C}_9$ -Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy substituiert ist.

40. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponenten-Katalysator eine Ruthenium- oder Osmiumverbindung ist, die mindestens eine Phosphingruppe, mindestens einen photolabilen Liganden, und gegebenenfalls Neutralliganden an das Metallatom gebunden enthält, wobei insgesamt 2 bis 5 Liganden gebunden sind, und die Säureanionen zum Ladungsausgleich enthält.

41. Zusammensetzung gemäss Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln XXIII oder XXIIIa entsprechen



worin R_{91} , R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, unsubstituiertes oder

mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₄-C₁₂-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₆-Aralkyl darstellt; die Reste R₉₁ und R₉₂ gemeinsam unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R₉₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

Z₁ lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

42. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine zweiwertig-kationische Ruthenium- oder Osmiumverbindung mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, handelt, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydridhalogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind.

43. Zusammensetzung gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln XXIII oder XXIIIa entsprechen



worin R₉₁, R₉₂ und R₉₃ unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₄-C₁₂-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₆-Aralkyl darstellt; die Reste R₉₁ und R₉₂

gemeinsam unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R₉₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

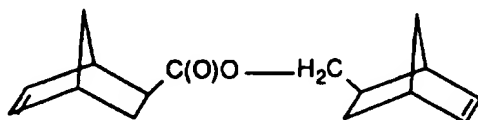
Z₁ lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

44. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers enthalten ist.

45. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate durch Metathesepolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung aus
(a) mindestens einer Verbindung der Formel I



worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und
(b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation,
mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält,

(c) durch Erwärmen polymerisiert,

- (d) durch Bestrahlung polymerisiert,
- (e) durch Erwärmung und Bestrahlung polymerisiert,
- (f) durch kurzzeitige Erwärmung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Bestrahlung beendet, oder
- (g) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

46. Verfahren gemäss Anspruch 65, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 20 bis 300°C durchgeführt wird.

47. Vernetzte Metathesepolymerisate aus mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und gegebenenfalls weiteren zur Metathesepolymerisation befähigten Monomeren, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester.

48. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Substrat eine Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 29 aufgebracht ist.

49. Beschichtetes Substrat mit einer gehärteten Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 29.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

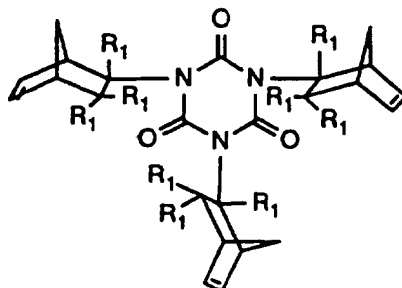
[beim Internationalen Büro am 19. März 1996 (19.03.96) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1 und 20 geändert;
alle weiteren Ansprüche unverändert (18 Seiten)]

1. Verbindungen der Formel I

(A)_n-B

(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, mit Ausnahme von 1,2-Bisnorbornenyl-ethan, Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester und Verbindungen der Formel



worin R₁ Wasserstoff oder Alkyl ist.

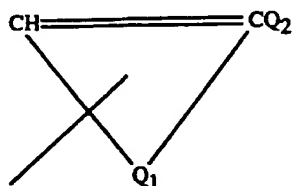
2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um monocyclische oder polycyclische kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme handelt, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte alicyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten können.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen cyclischen Ringe 3 bis 16 Ringglieder enthalten.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 12 Ringglieder enthalten.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 8 Ringglieder enthalten.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht



(II),

worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, $=O$, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-(O)_u$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{16} -Heteroaryl, C_4 - C_{16} -Heteroaralkyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit $-CO-O-CO-$ oder $-CO-NR_5-CO-$ substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si-(O)_u$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{16} -Heteroaryl, C_4 - C_{16} -Heteroaralkyl oder R_{13} - X_1 - substituiert ist;

X und X_1 unabhängig voneinander für $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-NR_5-$, $-NR_{10}-C(O)-$, $-SO_2-O-$ oder $-O-SO_2-$ stehen;

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

R_4 und R_{13} unabhängig C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl substituiert sind;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q₂ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, -CN oder R₁₁-X₂ darstellt;

R₁₁ C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl bedeutet;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II Q₂ Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II der alicyclische Ring, den Q₁ zusammen mit der -CH=CQ₂- Gruppe bildet, 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handelt.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht, worin

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, das zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl,

C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_4 -X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q_1 mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring und/oder weitere alicyclische Ringe ankondensiert sind, welche unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, $R_6R_7R_8Si$ -, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Cyanoalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_3 - C_6 -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{12} -Heteroaryl, C_4 - C_{12} -Heteroaralkyl oder R_{13} -X₁- substituiert sind;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen; und

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl bedeuten;

R_5 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,

wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiert sind;

R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, -CN oder R_{11} -X₂- bedeutet;

R_{11} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl darstellt;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest eines gespannten Cycloolefins der Formel II entspricht, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2$ -Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_1R_2R_3Si-$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Hydroxyalkyl, C_1-C_4 -Cyanoalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R_4-X -substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, $-CN$, $-NO_2$, $R_6R_7R_8Si-$, $-COOM$, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Hydroxyalkyl, C_1-C_4 -Cyanoalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder $R_{13}-X_1$ -substituiert ist;

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M_1 für ein Erdalkalimetall stehen;

R_4 und R_{13} unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Hydroxyalkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl bedeuten;

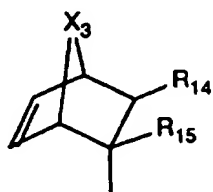
X und X_1 unabhängig voneinander für $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ stehen;

R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; und

Q_2 Wasserstoff bedeutet.

11. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptadienyl, Cyclooctadienyl und Norbornenyl oder Norbornenyl-derivate handelt.

12. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Cycloolefinrest der Formel II um einen Rest der Formel III



(III),

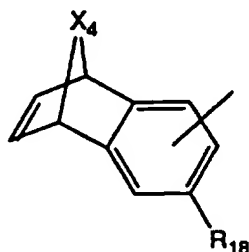
worin

X_3 -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel IV handelt



(IV),

worin

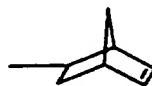
X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten.

13. Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem

Cycloolefinrest der Formel II um Norbornenyl der Formel



handelt.

14. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht.

15. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

16. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I n für die Zahlen 2 oder 3 steht.

17. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I B eine n-wertige Brückengruppe bedeutet.

18. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel V entspricht



worin

X_5 und X_6 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -R₂₁N-(O)C-, -NH-C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

R_{20} C₂-C₁₈-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₈-Arylen oder C₇-C₁₉-Aralkylen, oder Polyoxaalkylen mit 2 bis 12 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 6 C-Atomen im Alkylen darstellt, und

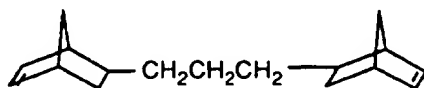
R_{21} H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

19. Verbindungen gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel V

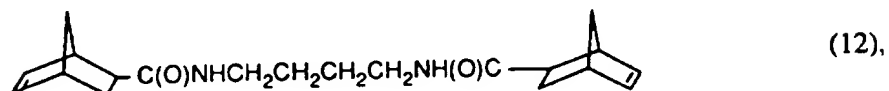
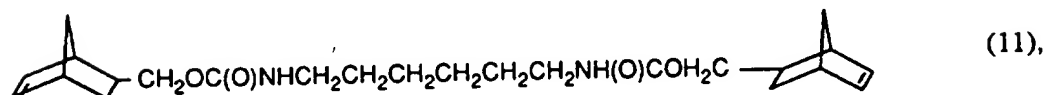
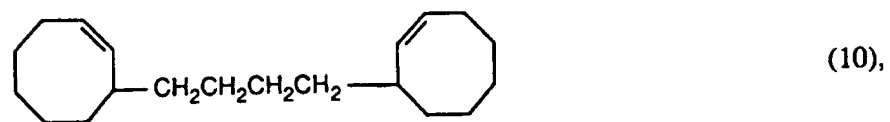
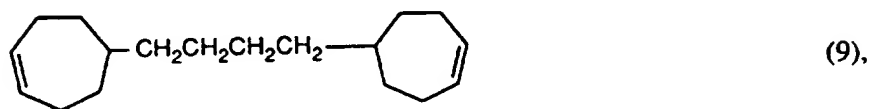
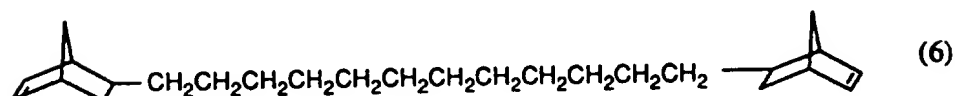
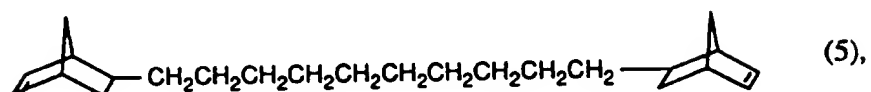
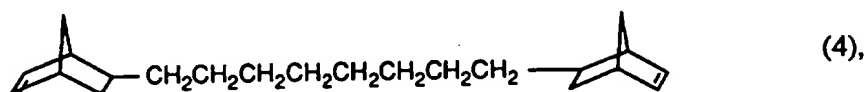
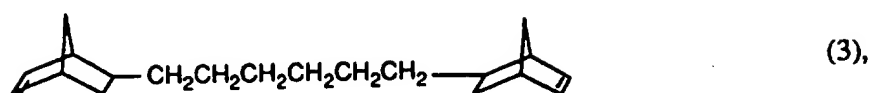
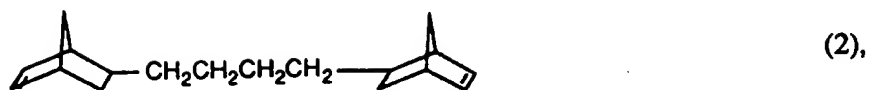
a) X_5 und X_6 für eine direkte Bindung und R_{20} für C₂-C₁₈-Alkylen oder

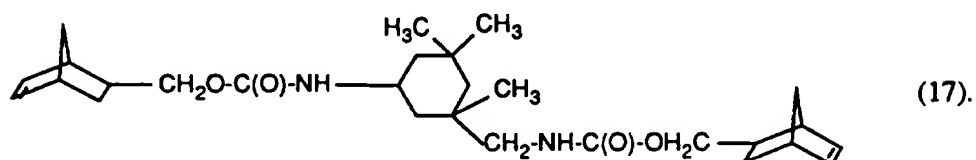
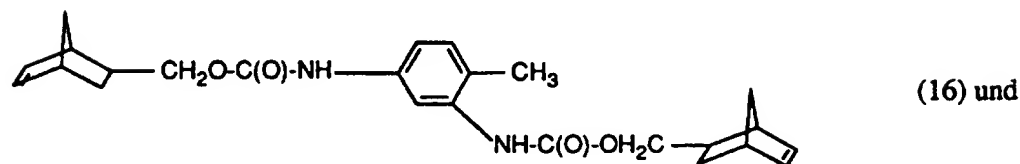
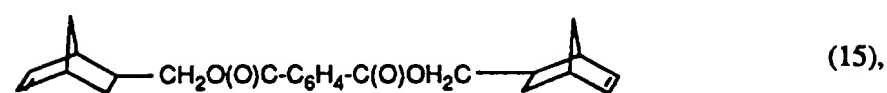
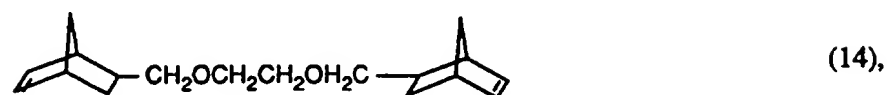
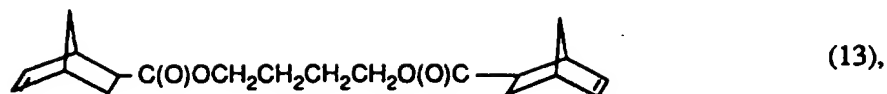
b) X_5 und X_6 für -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH- oder -CH₂-O-C(O)-NH- und R_{20} für C₂-C₁₂-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Benzylen, oder -R₂₂-(O-R₂₂)_x-OR₂₂- stehen, worin x eine Zahl von 2 bis 4 ist und R_{22} -C₂-C₄-Alkylen bedeutet.

20. Verbindungen gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt sind



(1),





21. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel VI entspricht,



worin

X_5 , X_6 und X_7 -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -R₂₁N(O)C-, -NH-C(O)-NR₂₁-, -O-C(O)-NH-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O- bedeuten, und

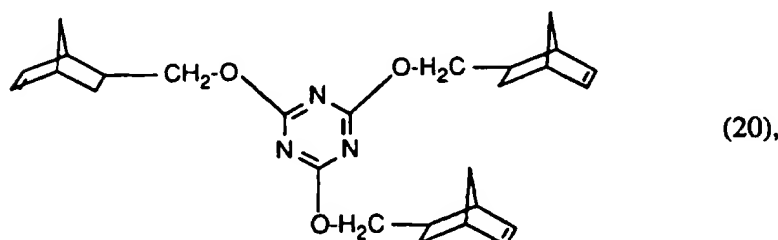
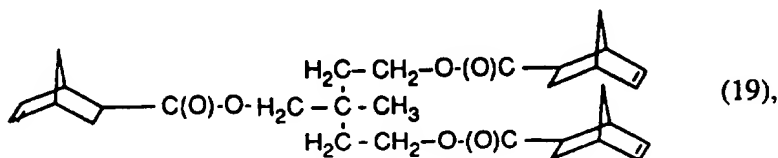
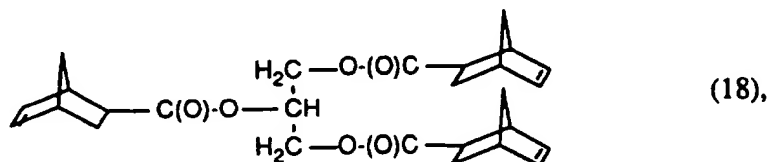
R_{23} einen dreiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen dreiwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis

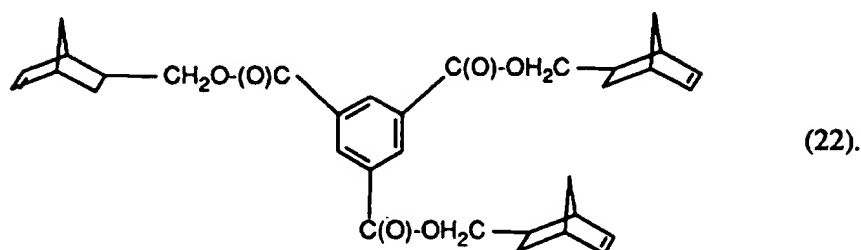
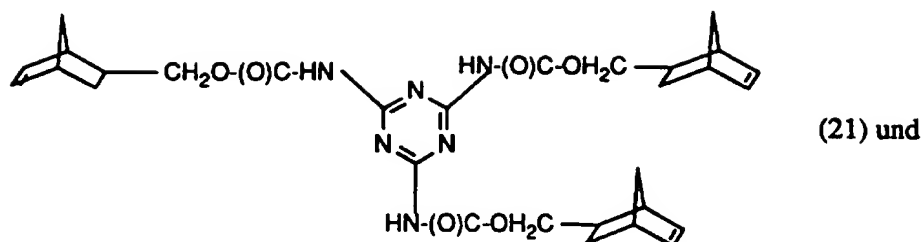
18 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten dreiwertigen heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und R₂₁ H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

22. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass X₅, X₆ und X₇ -O-, -CH₂-O-, -C(O)O-, -O(O)C-, -CH₂-O(O)C-, -C(O)-NR₂₁-, -CH₂-O-C(O)-NH- oder -O-C(O)-NH- darstellen.

23. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Reste R₂₃ von Triolen; Cyanursäure; Triaminen; Tricarbonsäuren oder Triisocyanaten ableiten.

24. Verbindungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt sind





25. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe der Formel VII entspricht,

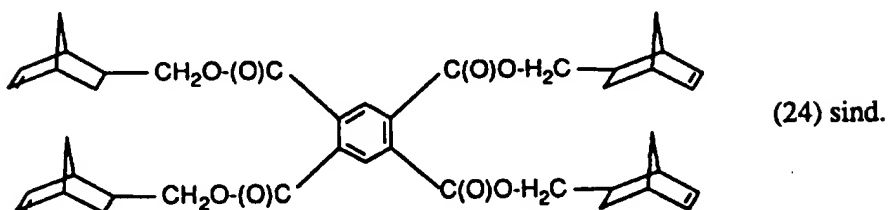
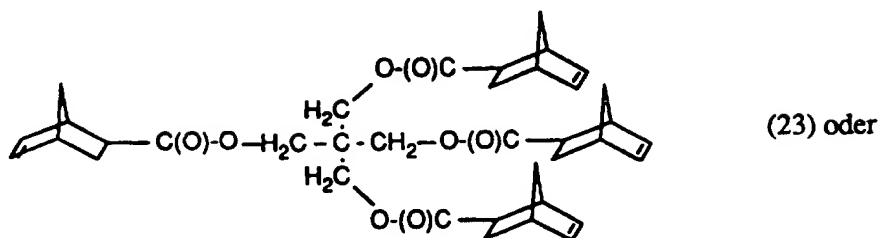


worin

X_5 , X_6 , X_7 und X_8 -C(O)O-, -CH₂-O(O)C- oder -C(O)-NR₂₁- bedeuten, und R_{24} einen vierwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen, einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten araliphatischen Rest mit 7 bis 19 C-Atomen, oder einen vierwertigen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten heteroaromatischen Rest mit 3 bis 13 C-Atomen und 1 bis drei Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -N- und -S- darstellt, und R_{21} H oder C₁-C₆-Alkyl ist.

26. Verbindungen gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Reste R_{24} von Pentaerythrit, Pyromellithsäure oder 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäure ableiten.

27. Verbindungen gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie



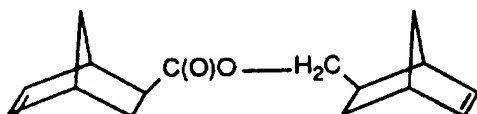
28. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel I nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten.

29. Zusammensetzung aus (a) mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und (b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein

Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einkomponenten-Katalysator eine thermostabile Ruthenium- oder Osmiumverbindung enthält, die mindestens einen photolabilen an das Ruthenium- oder Osmiumatom gebundenen Liganden besitzt und deren restliche Koordinationsstellen mit nicht-photolabilen Liganden abgesättigt sind.

31. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen der Formel X entsprechen,



worin L_1 ein photolabiler Ligand und L_8 ein nicht-photolabiler Ligand sind, Me Ru oder Os bedeutet, Y_1 ein nicht-koordinierendes Anion bedeutet und x für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht.

32. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

33. Zusammensetzung gemäss Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die am Metall gebundenen gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen



worin R H, $-CF_3$, $-SiR_{38}R_{39}R_{40}$, $-CR_{41}R_{42}R_{43}$, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl oder C_4 - C_{15} -Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten; und

R_{41} , R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} - Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder

mit C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert ist, oder R₄₁ und R₄₂ diese Bedeutung haben und R₄₃ C₆-C₁₀-Aryl oder C₄-C₉-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist.

34. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine thermostabile Titan(IV), Niob(V)-, Tantal(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)verbindung handelt, in der eine Silylmethylgruppe und mindestens ein Halogen am Metall gebunden sind.

35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylmethylgruppe der Formel XIV entspricht,



worin

R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten.

36. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Niob(V)- oder Tantal(V)verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält.

37. Zusammensetzung gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen,



worin R H, -CF₃, -SiR₃₈R₃₉R₄₀, -CR₄₁R₄₂R₄₃, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl oder C₄-C₁₅-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, und

R₄₁, R₄₂ und R₄₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder

mit C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert ist, oder R₄₁ und R₄₂ diese Bedeutung haben und R₄₃ C₆-C₁₀-Aryl oder C₄-C₉-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist.

38. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine Titan(IV)-Verbindung handelt, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält.

39. Zusammensetzung gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls monosubstituierten Methylgruppen der Formel XI entsprechen,



worin R H, -CF₃, -SiR₃₈R₃₉R₄₀, -CR₄₁R₄₂R₄₃, unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl oder C₄-C₁₅-Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N darstellt;

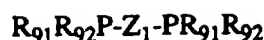
R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten, und

R₄₁, R₄₂ und R₄₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder mit C₁-C₁₀-Alkoxy substituiert ist, oder R₄₁ und R₄₂ diese Bedeutung haben und R₄₃ C₆-C₁₀-Aryl oder C₄-C₉-Heteroaryl ist, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist.

40. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponenten-Katalysator eine Ruthenium- oder Osmiumverbindung ist, die mindestens eine Phosphingruppe, mindestens einen photolabilen Liganden, und gegebenenfalls Neutralliganden an das Metallatom gebunden enthält, wobei insgesamt 2 bis 5 Liganden gebunden sind, und die Säureanionen zum Ladungsausgleich enthält.

41. Zusammensetzung gemäss Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln XXIII oder XXIIIa entsprechen





(XXIIIa),

worin R_{91} , R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_4 - C_{12} -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{16} -Aralkyl darstellt; die Reste R_{91} und R_{92} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R_{93} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

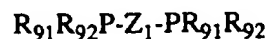
Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_{12} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

42. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Einkomponenten-Katalysator um eine zweiwertig-kationische Ruthenium- oder Osmiumverbindung mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, handelt, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydridhalogeniden die Phenylgruppen mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sind.

43. Zusammensetzung gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln XXIII oder XXIIIa entsprechen



(XXIII),



(XXIIIa),

worin R_{91} , R_{92} und R_{93} unabhängig voneinander H, C_1 - C_{20} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_4 - C_{12} -Cyclo-

alkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₆-Aryl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₆-Aralkyl darstellt; die Reste R₉₁ und R₉₂ gemeinsam unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R₉₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

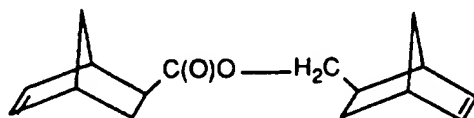
Z₁ lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

44. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkomponenten-Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers enthalten ist.

45. Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerisate durch Metathesepolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung aus
(a) mindestens einer Verbindung der Formel I



worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und
(b) einer katalytischen Menge mindestens eines thermo- oder strahlungsaktivierbaren Einkomponenten-Katalysators für eine Metathesepolymerisation, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure(norbornenmethyl)ester der Formel



in Kombination mit einer katalytischen Menge mindestens einer thermostabilen Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-verbindung, die mindestens zwei Methylgruppen oder zwei

monosubstituierte Methylgruppen am Metall gebunden enthält, wobei der Substituent kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält,

(c) durch Erwärmen polymerisiert,

(d) durch Bestrahlung polymerisiert,

(e) durch Erwärmung und Bestrahlung polymerisiert,

(f) durch kurzzeitige Erwärmung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Bestrahlung beendet, oder

(g) durch kurzzeitige Bestrahlung den Einkomponenten-Katalysator aktiviert und die Polymerisation durch Erwärmen beendet.

46. Verfahren gemäss Anspruch 65, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 20 bis 300°C durchgeführt wird.

47. Vernetzte Metathesepolymerisate aus mindestens einer Verbindung der Formel I



(I),

worin A den Rest eines gespannten Cycloolefins bedeutet, B für eine direkte Bindung oder eine n-wertige Brückengruppe steht, und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 darstellt, und gegebenenfalls weiteren zur Metathesepolymerisation befähigten Monomeren, mit Ausnahme von Norbornencarbonsäure-norbornenmethylester.

48. Beschichtetes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Substrat eine Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 29 aufgebracht ist.

49. Beschichtetes Substrat mit einer gehärteten Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 29.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C13/42 C07C13/28 C07C271/20 C07C233/62 C07C271/28
C07C271/24 C07C69/753 C07C69/007 C07C43/162 C07D251/34
C07D251/70 C08G61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA, vol. 9, no. 2, April 1964 page 240 XP 000561615 T. M. MEDVED ET AL 'Bicyclic Diepoxides' see table 1	20
X	EP,A,0 287 762 (HERCULES) 26 October 1988 cited in the application see page 2	20
X	US,A,3 187 018 (S. W. TINSLEY ET AL) 1 June 1965 see example III	20
X	US,A,5 182 360 (JACOBINE ET AL) 26 January 1993 see claims	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1996

Date of mailing of the international search report

- 9. 02 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 95/04359

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,4 203 930 (MYERS, JR) 20 May 1980 see claims</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP95/04359

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claims not fully searched: 1-19, 21-23, 25-49
Please see annex ...

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP95/04359

1. All of the claims except claims 20 and 24 contain insufficiently defined variables and thus do not meet the requirements of PCT Article 6. The search is limited to the compounds as per claims 20 and 24, the compositions containing these compounds and the use of these compositions.
2. Claim 20 is not consistent with claim 1: compounds (0) and (13a) in claim 20 are excluded from claim 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-287762	26-10-88	JP-A-	1009218	12-01-89
		JP-A-	1079218	24-03-89
		JP-A-	1079219	24-03-89
		JP-A-	1079220	24-03-89
		JP-A-	1138222	31-05-89
		JP-B-	6102717	14-12-94
		US-A-	5006616	09-04-91
		US-A-	5068296	26-11-91

US-A-3187018	01-06-65	NONE		

US-A-5182360	26-01-93	EP-A-	0568662	10-11-93
		JP-T-	6503584	21-04-94
		WO-A-	9308178	29-04-93

US-A-4203930	20-05-80	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04359

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C13/42 C07C13/28 C07C271/20 C07C233/62 C07C271/28
C07C271/24 C07C69/753 C07C69/007 C07C43/162 C07D251/34
C07D251/70 C08G61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA, Bd. 9, Nr. 2, April 1964 Seite 240 XP 000561615 T. M. MEDVED ET AL 'Bicyclic Diepoxides' siehe Tabelle 1	20
X	EP,A,0 287 762 (HERCULES) 26.Oktober 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2	20
X	US,A,3 187 018 (S. W. TINSLEY ET AL) 1.Juni 1965 siehe Beispiel III	20
X	US,A,5 182 360 (JACOBINE ET AL) 26.Januar 1993 siehe Ansprüche	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'A*' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9.02.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 203 930 (MYERS, JR) 20.Mai 1980 siehe Ansprüche -----	1

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/**

1. Alle Patentansprüche, außer den Patentansprüchen 20 und 24, enthalten unzureichend definierte Variablen; sie entsprechen somit den Erfordernissen von Art. 6 PCT nicht. Die Recherche ist beschränkt auf die Verbindungen gemäß Patentansprüchen 20 und 24, und die diese enthaltenden Zusammensetzungen und die Verwendung dieser Zusammensetzungen.
2. Der Patentanspruch 20 ist in Widerspruch mit Patentanspruch 1: die Verbindungen (0) und (13a) von Patentanspruch 20 sind in Patentanspruch 1 ausgenommen.

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-19, 21-23, 25-49
Bitte siehe Anlage ./.
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04359

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-287762	26-10-88	JP-A-	1009218	12-01-89
		JP-A-	1079218	24-03-89
		JP-A-	1079219	24-03-89
		JP-A-	1079220	24-03-89
		JP-A-	1138222	31-05-89
		JP-B-	6102717	14-12-94
		US-A-	5006616	09-04-91
		US-A-	5068296	26-11-91

US-A-3187018	01-06-65	KEINE		

US-A-5182360	26-01-93	EP-A-	0568662	10-11-93
		JP-T-	6503584	21-04-94
		WO-A-	9308178	29-04-93

US-A-4203930	20-05-80	KEINE		
